



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201925252 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：107134741

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 02 日

(51)Int. Cl.：

C08F220/32 (2006.01)

C08F220/38 (2006.01)

C08F220/28 (2006.01)

C08F212/14 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2017/10/05 日本

2017-195388

(71)申請人：日商東京應化工業股份有限公司(日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：新井雅俊 ARAI, MASATOSHI (JP)；池田卓也 IKEDA, TAKUYA (JP)；大西行志
ONISHI, KOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 164 頁

(54)名稱

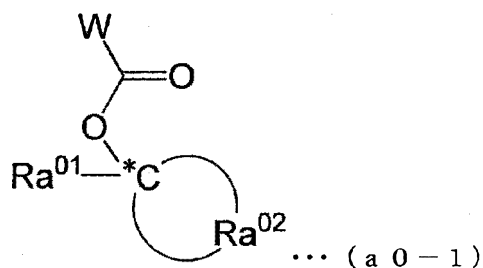
阻劑組成物、阻劑圖型形成方法、高分子化合物及化合物

RESIST COMPOSITION, METHOD OF FORMING RESIST PATTERN, POLYMERIC COMPOUND,
AND COMPOUND

(57)摘要

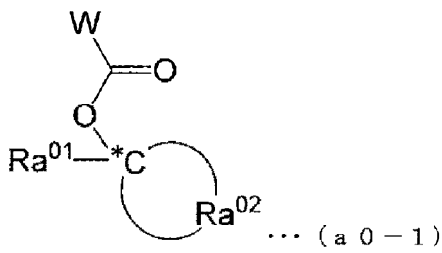
本發明為有關阻劑組成物之發明，其為使用含有具有式(a0-1)所表示之化合物所衍生之結構單位的樹脂成份之阻劑組成物。式中，W 為含聚合性基之基；Ra⁰¹ 為含有氧原子或硫原子之芳香族雜環式基，或烷基；Ra⁰¹ 為該芳香族雜環式基時，Ra⁰² 為與 Ra⁰¹ 所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成脂肪族環式基之基，又，前述脂肪族環式基為包含電子吸引性基。

Ra⁰¹ 為烷基時，Ra⁰² 為，可與脂肪族環式基與含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基形成縮合環之基，Ra⁰¹ 與所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成前述脂肪族環式基，又，前述脂肪族環式基為包含電子吸引性基。



A resist composition including a resin component having a structural unit derived from a compound represented by formula(a0-1), wherein W represents a polymerizable group-containing group; Ra⁰¹ represents an alkyl group or an aromatic heterocyclic group containing an oxygen atom or a sulfur atom; in the case where Ra⁰¹ is an aromatic heterocyclic group containing an oxygen atom or a sulfur atom, Ra⁰² is a group which forms an aliphatic cyclic group together with the tertiary carbon atom (*C) to which Ra⁰¹ is bonded, provided that the aliphatic cyclic group contains an electron-withdrawing group as a

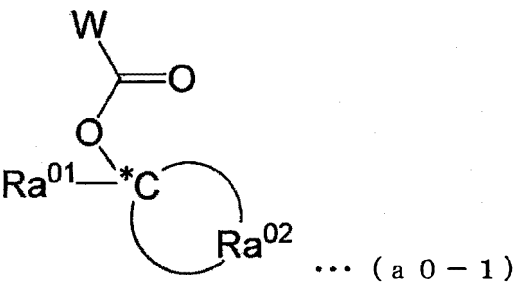
substituent; and in the case where Ra⁰¹ is an alkyl group, Ra⁰² is a group in which an aliphatic cyclic group forms a condensed ring together with an aromatic heterocyclic group containing an oxygen atom or a sulfur atom, provided that the aliphatic cyclic group is formed together with the tertiary carbon atom (*C) to which Ra⁰¹ is bonded, and the aliphatic cyclic group contains an electron-withdrawing group as a substituent.



特徵化學式：

化 1

【化 1】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

阻劑組成物、阻劑圖型形成方法、高分子化合物及化合物

【英文發明名稱】

RESIST COMPOSITION, METHOD OF FORMING RESIST
PATTERN, POLYMERIC COMPOUND, AND COMPOUND

【技術領域】

【0001】本發明為有關阻劑組成物、阻劑圖型形成方法、高分子化合物及化合物之發明。

本案為以2017年10月5日於日本申請之特願2017-195388號為基礎主張優先權，該內容係援用於說明中。

【先前技術】

【0002】微影蝕刻技術，例如，於基板上形成由阻劑材料所形成的阻劑膜、對該阻劑膜進行選擇性曝光、施以顯影處理之方式、於前述阻劑膜上形成特定形狀的阻劑圖型等步驟進行。阻劑膜的曝光部變化為可溶解於顯影液之特性的阻劑材料稱為正型、阻劑膜的曝光部變化為不溶解於顯影液之特性的阻劑材料稱為負型。

近年來，於半導體元件或液晶顯示元件之製造中，伴隨微影蝕刻技術的進步，而急速地邁入圖型的微細化。微

細化之方法，一般為使曝光光源短波長化(高能量化)之方式進行。具體而言，以往為使用以g線、i線為代表的紫外線，現在則使用KrF準分子雷射，或ArF準分子雷射進行半導體元件之量產。又，對於較該些準分子雷射為更短波長(高能量)之EUV(極紫外線)，或EB(電子線)、X線等，亦已開始進行研究。

【0003】阻劑材料中則要求具有對該些曝光光源之感度、可重現微細尺寸之圖型的解析性等的微影蝕刻特性。

滿足該些要求之阻劑材料，以往多使用含有經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的基材成份，與經由曝光而產生酸的酸產生劑成份的化學增幅型阻劑組成物。

例如上述顯影液為鹼顯影液(鹼顯影製程)時，正型的化學增幅型阻劑組成物，一般為使用含有經由酸之作用而增大對鹼顯影液之溶解性的樹脂成份(基底樹脂)，與酸產生劑成份者。使用該阻劑組成物所形成的阻劑膜，於阻劑圖型形成之際，進行的選擇性曝光時，於曝光部中，酸產生劑成份會產生酸，並經由該酸的作用而增大基底樹脂的極性，使阻劑膜的曝光部對鹼顯影液為可溶。因此，經由鹼顯影時，阻劑膜的曝光部將被溶解去除，而阻劑膜的未曝光部則以圖型方式殘留而形成正型之圖型。

另外，該些化學增幅型阻劑組成物，用於使用含有有機溶劑之顯影液(有機系顯影液)的溶劑顯影製程時，因基底樹脂的極性增大時，相對地會降低對有機系顯影液之溶解性，而阻劑膜的未曝光部被有機系顯影液所溶解去除，

使阻劑膜的曝光部以圖型方式殘留，而形成負型的阻劑圖型。依此方式形成負型的阻劑圖型之溶劑顯影製程，亦稱為負型顯影製程。

【0004】化學增幅型阻劑組成物中所使用的基底樹脂，一般就提高微影蝕刻特性等的目的，為具有複數的結構單位。

例如，為經由酸之作用而增大對鹼顯影液之溶解性的樹脂成份的情形，為使用含有經由酸產生劑等所產生的酸之作用而分解，而增大極性的酸分解性基之結構單位，其他，亦可併用含有含內酯的環式基之結構單位、羥基等的含極性基之結構單位等。

【0005】化學增幅型阻劑組成物中所使用的酸產生劑成份，目前為止已有各式各樣成份的提案。例如，已知有銨鹽或銻鹽等之鎢鹽系酸產生劑、膦磺酸酯系酸產生劑、重氮甲烷系酸產生劑、硝基苄基磺酸酯系酸產生劑、亞胺磺酸酯系酸產生劑、二磺系酸產生劑等。

鎢鹽系酸產生劑，主要為使用陽離子部具有三苯基銻等的鎢離子者。鎢鹽系酸產生劑之陰離子部，一般而言，為使用烷基磺酸離子或其烷基中的氫原子之一部份或全部被氟原子所取代之氟化烷基磺酸離子。

【0006】阻劑圖型之形成中，經由曝光而由酸產生劑成份產生之酸的作用，為可對微影蝕刻特性產生極大影響的要素之一。

特別是使用EUV(極紫外線)或EB(電子線)對阻劑膜進

行曝光之際，阻劑材料中的酸擴散控制性常會造成問題。因此，為控制酸擴散時，以往已有提出變更基底樹脂之設計等的各種方法。

例如，使用具有含芳基的特定酸解離性基之聚合物，以提高感度及解析度的阻劑組成物等(例如，專利文獻1參照)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]國際公開第2011/040175號

【發明內容】

【0008】伴隨微影蝕刻技術之更進步、阻劑圖型更微細化之過程，例如於EUV或EB之微影蝕刻中，多以形成數十nm的微細圖型為目標。該些阻劑圖型尺寸越小時，該阻劑組成物則對於曝光光源之高感度，及良好的微影蝕刻特性(解析性、低粗糙度等)之要求更高。

但是，上述以往之阻劑組成物中，若尋求對EUV等的曝光光源具有高感度化時，則將更不容易得到所期待的阻劑圖型形狀等，因而極不容易同時滿足該些之特性。

【0009】本發明，即為鑑於上述情事所提出者，而以提供一種適合作為阻劑組成物用的基材成份之高分子化合物，及其單體之化合物，及，含有該高分子化合物的阻劑組成物，及使用該阻劑組成物的阻劑圖型形成方法為目

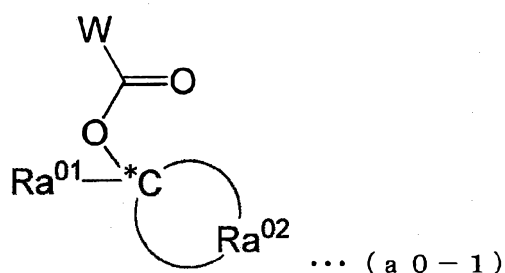
的。

【0010】為解決上述之問題，本發明為採用以下的構成內容。

即，本發明之第1個態樣為，一種阻劑組成物，其為經由曝光而產生酸，且，經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的阻劑組成物，其特徵為具有：含有經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的樹脂成份(A1)，又，前述樹脂成份(A1)為，具有由下述通式(a0-1)所表示之化合物所衍生之結構單位(a0)；

【0011】

【化1】



[式中，W為含聚合性基之基；Ra⁰¹為含有氧原子或硫原子之芳香族雜環式基，或烷基；Ra⁰¹為含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基時，Ra⁰²為與Ra⁰¹所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成脂肪族環式基之基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基；Ra⁰¹為烷基時，Ra⁰²為，可與脂肪族環式基與含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基形成縮合環之基，Ra⁰¹與所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成前述脂肪族環式基，又，前述脂肪族

環式基為包含作為電子吸引性基之取代基]。

【0012】本發明之第2個態樣為，一種阻劑圖型形成方法，其特徵為具有：於支撐體上，使用前述第1個態樣的阻劑組成物形成阻劑膜之步驟、使前述阻劑膜曝光之步驟，及使前述曝光後的阻劑膜顯影而形成阻劑圖型之步驟。

【0013】本發明之第3個態樣為，一種高分子化合物，其特徵為，具有由上述通式(a0-1)所表示之化合物所衍生之結構單位(a0)。

【0014】本發明之第4個態樣為，一種化合物，其為上述通式(a0-1)所表示者。

【0015】依本發明內容，可提供一種適合作為阻劑組成物用的基材成份之有用高分子化合物，及作為其單體之化合物，及含有該高分子化合物的阻劑組成物，及使用該阻劑組成物的阻劑圖型形成方法。

本發明之阻劑組成物，可形成一種於阻劑圖型之形成中，可達成高感度化的同時，亦具有良好微影蝕刻特性(解析性、低粗糙度等)之阻劑圖型。

[實施發明之形態]

【0016】本說明書及本申請專利範圍中，「脂肪族」係指，對芳香族為相對之概念，定義為不具有芳香族性之基、化合物等。

「烷基」，於無特別限定下，為包含直鏈狀、支鏈狀

及環狀的1價飽合烴基者。烷氧基中的烷基亦為相同之內容。

「伸烷基」，於無特別限定下，為包含直鏈狀、支鏈狀及環狀的2價之飽合烴基者。

「鹵化烷基」為，烷基中的氫原子之一部份或全部被鹵素原子所取代之基，該鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

「氟化烷基」或「氟化伸烷基」係指，烷基或伸烷基中的氫原子之一部份或全部被氟原子所取代之基之意。

「結構單位」係指，構成高分子化合物(樹脂、聚合物、共聚物)之單體單位(monomer unit)之意。

記載為「可具有取代基」之情形，為包含氫原子(-H)被1價之基所取代之情形，與伸甲基(-CH₂-)被2價之基所取代之情形等二者。

「曝光」為包含全部輻射線照射之概念。

【0017】「丙烯酸酯所衍生之結構單位」係指，丙烯酸酯的乙烯性雙鍵經開裂而構成的結構單位之意。

「丙烯酸酯」，為丙烯酸(CH₂=CH-COOH)之羧基末端的氫原子被有機基所取代的化合物。

丙烯酸酯中，α位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代。取代該α位的碳原子所鍵結之氫原子的取代基(R^{α0})，為氫原子以外的原子或基，可列舉如，碳數1~5之烷基、碳數1~5之鹵化烷基等。又，取代基(R^{α0})亦包含：被包含酯鍵結的取代基所取代的依康酸二酯，或取代基

($R^{\alpha 0}$)被羥烷基或該羥基被修飾之基所取代的 α 羥基丙烯酸酯。又，丙烯酸酯之 α 位的碳原子，於無特別限定下，係指丙烯酸的羰基所鍵結之碳原子。

以下， α 位的碳原子所鍵結的氫原子被取代基所取代的丙烯酸酯亦稱為 α 取代丙烯酸酯。又，包括丙烯酸酯與 α 取代丙烯酸酯亦統稱為「(α 取代)丙烯酸酯」。又， α 位的碳原子所鍵結的氫原子被取代基所取代的丙烯酸亦稱為 α 取代丙烯酸。又，包括丙烯酸與 α 取代丙烯酸一統稱為「(α 取代)丙烯酸」。

【0018】「丙烯醯胺所衍生之結構單位」係指，丙烯醯胺的乙烯性雙鍵經開裂而構成的結構單位之意。

丙烯醯胺中， α 位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代、丙烯醯胺的胺基中之氫原子的一者或二者可被取代基所取代。又，丙烯醯胺之 α 位的碳原子，於無特別限定下，係指丙烯醯胺的羰基所鍵結之碳原子之意。

可取代丙烯醯胺之 α 位的碳原子所鍵結之氫原子的取代基，例如，與前述 α 取代丙烯酸酯中，被列舉作為 α 位的取代基者(取代基($R^{\alpha 0}$))為相同之內容等。

【0019】「羥基苯乙烯所衍生之結構單位」係指，羥基苯乙烯的乙烯性雙鍵經開裂而構成的結構單位之意。

「羥基苯乙烯衍生物所衍生之結構單位」係指，羥基苯乙烯衍生物的乙烯性雙鍵經開裂而構成的結構單位之意。

「羥基苯乙烯衍生物」，為包含羥基苯乙烯的 α 位之氫原子被烷基、鹵化烷基等的其他取代基所取代者，及該

些的衍生物之概念。該些的衍生物，可列舉如， α 位的氫原子可被取代基所取代的羥基苯乙烯中之羥基的氫原子被有機基所取代者； α 位的氫原子可被取代基所取代的羥基苯乙烯之苯環上，鍵結羥基以外的取代基者等。又， α 位(α 位的碳原子)，於無特別限定下，係指苯環所鍵結的碳原子之意。

取代羥基苯乙烯的 α 位之氫原子的取代基，例如，與前述 α 取代丙烯酸酯中，被列舉作為 α 位的取代基者為相同之內容等。

【0020】「乙烯安息香酸或乙烯安息香酸衍生物所衍生之結構單位」係指，乙烯安息香酸或乙烯安息香酸衍生物的乙烯性雙鍵經開裂而構成的結構單位之意。

「乙烯安息香酸衍生物」，為包含乙烯安息香酸的 α 位之氫原子被烷基、鹵化烷基等的其他的取代基所取代者，及該些的衍生物之概念。該些的衍生物，可列舉如， α 位的氫原子可被取代基所取代的乙烯安息香酸的羧基之氫原子被有機基所取代者； α 位的氫原子可被取代基所取代的乙烯安息香酸之苯環，鍵結羥基及羧基以外的取代基者等。又， α 位(α 位的碳原子)，於無特別限定下，係指苯環所鍵結的碳原子之意。

【0021】上述作為 α 位之取代基的烷基，以直鏈狀或支鏈狀的烷基為佳，具體而言，例如，碳數1~5之烷基(甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基)等。

又，作為 α 位之取代基之鹵化烷基，具體而言，例如，上述「作為 α 位之取代基的烷基」中之氫原子的一部份或全部被鹵素原子所取代之基等。該鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。

又，作為 α 位之取代基之羥烷基，具體而言，例如，上述「作為 α 位之取代基的烷基」中之氫原子的一部份或全部被羥基所取代之基等。該羥烷基中的羥基之數，以1～5為佳，以1為最佳。

【0022】本說明書及本申請專利範圍中，依化學式所表示之結構而存在有非對稱碳，而會有存在有鏡像異構物(enantiomer)或對掌異構物(diastereomer)之情形，該情形時則以一個化學式代表該些異構物。該些的異構物可單獨使用亦可、以混合物方式使用亦可。

【0023】

(阻劑組成物)

本實施形態的阻劑組成物，為經由曝光而產生酸，且，經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化者。

該阻劑組成物，為含有經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的基材成份(A)(以下，亦稱為「(A)成份」)。

【0024】使用本實施形態的阻劑組成物形成阻劑膜，並對該阻劑膜進行選擇性曝光時，該阻劑膜的曝光部中產生酸，並經由該酸的作用而使(A)成份對顯影液之溶解性

產生變化的同時，而於該阻劑膜的未曝光部中，(A)成份對顯影液之溶解性則未發生變化，故於該阻劑膜的曝光部與未曝光部之間，對顯影液會產生溶解性之差異。因此，使該阻劑膜顯影時，該阻劑組成物為正型之情形時，該阻劑膜的曝光部會被溶解去除，而形成正型之阻劑圖型，該阻劑組成物為負型之情形，該阻劑膜的未曝光部將被溶解去除，而形成負型之阻劑圖型。

【0025】本說明書中，阻劑膜之曝光部被溶解去除而形成正型阻劑圖型之阻劑組成物，稱為正型阻劑組成物、阻劑膜之未曝光部被溶解去除而形成負型阻劑圖型之阻劑組成物，稱為負型阻劑組成物。

本實施形態的阻劑組成物，可為正型阻劑組成物亦可、負型阻劑組成物亦可。

又，本實施形態的阻劑組成物，可作為於阻劑圖型形成時的顯影處理為使用鹼顯影液的鹼顯影製程用亦可、作為該顯影處理為包含使用有機溶劑之顯影液(有機系顯影液)的溶劑顯影製程用亦可。

即，本實施形態的阻劑組成物，於鹼顯影製程中，為形成正型阻劑圖型之「鹼顯影製程用正型阻劑組成物」，於溶劑顯影製程中，為形成負型阻劑圖型之「溶劑顯影製程用負型阻劑組成物」。

【0026】本實施形態的阻劑組成物，為具有經由曝光而產生酸的酸產生能力者，可由該(A)成份經由曝光而產生酸亦可、由與(A)成份不同的其他摻合的添加劑成份經

曝光而產生酸者亦可。

具體而言，例如，實施形態的阻劑組成物，可為：
(1)含有經由曝光而產生酸的酸產生劑成份(B)(以下，亦稱為「(B)成份」)者亦可；(2)(A)成份為經由曝光而產生酸的成份者亦可；(3)(A)成份為經由曝光而產生酸的成份，且，再含有(B)成份者亦可。

即，上述(2)或(3)之情形中，(A)成份為「經由曝光而產生酸，且，經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的基材成份」。(A)成份為經由曝光而產生酸，且，經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的基材成份時，後述之(A1)成份，以經由曝光而產生酸，且，經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的高分子化合物為佳。該些高分子化合物，可使用具有經由曝光而產生酸的結構單位之共聚物。

經由曝光而產生酸的結構單位，可列舉如，公知之結構單位等。

本實施形態的阻劑組成物，以上述(1)之情形為特佳。

【0027】

<(A)成份>

(A)成份為，經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的基材成份。

本發明中之「基材成份」係指，具有膜形成能力的有機化合物，較佳為使用分子量為500以上的有機化合物。

該有機化合物之分子量為500以上時，可提高膜形成能力，此外，亦容易形成奈米程度之阻劑圖型。

作為基材成份使用的有機化合物，可大體區分為非聚合物與聚合物。

非聚合物，通常為使用分子量為500以上、未達4000者。以下，稱為「低分子化合物」時，係指分子量為500以上、未達4000的非聚合物之意。

聚合物，通常為使用分子量為1000以上者。以下，稱為「樹脂」、「高分子化合物」或「聚合物」時，係指分子量為1000以上之聚合物之意。

聚合物之分子量，為使用GPC(凝膠滲透色層分析)所測得之聚苯乙烯換算的重量平均分子量者。

【0028】本實施形態的阻劑組成物中之(A)成份，為含有經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的樹脂成份(A1)(以下，亦稱為「(A1)成份」)。

(A)成份中，至少為使用(A1)成份，亦可與該(A1)成份同時與其他的高分子化合物及／或低分子化合物合併使用。

【0029】

«(A1)成份»

(A1)成份，為具有由後述通式(a0-1)所表示之化合物所衍生之結構單位(a0)。該(A1)成份中，除結構單位(a0)以外，必要時，可為再含有其他的結構單位者。

【0030】本實施形態的阻劑組成物中，因結構單位

(a0)含有酸解離性基，故使用該(A1)成份時，會造成曝光前後的樹脂成份之極性產生變化，故不僅鹼顯影製程，於溶劑顯影製程中，於阻劑膜的曝光部與未曝光部之間，亦可得到良好的顯影對比。

【0031】使用鹼顯影製程之情形時，該(A1)成份，因於曝光前對鹼顯影液為難溶性，但例如，經由曝光而由(B)成份產生酸時，經由該酸之作用而使極性增高，進而增大對於鹼顯影液之溶解性。因此，於阻劑圖型之形成中，對於將該阻劑組成物塗佈於支撐體上所得之阻劑膜進行選擇性曝光時，阻劑膜之曝光部由對鹼顯影液為難溶性轉變為可溶性的同時，因阻劑膜之未曝光部仍為鹼難溶性而未有變化，故進行鹼顯影時，可形成正型阻劑圖型。

另一方面，使用於溶劑顯影製程時，該(A1)成份，因於曝光前對有機系顯影液為高溶解性，故例如，經由曝光而由(B)成份產生酸時，經由該酸之作用而使極性增高，而降低對有機系顯影液之溶解性。因此，於阻劑圖型之形成中，對於將該阻劑組成物塗佈於支撐體上所得之阻劑膜進行選擇性曝光時，於阻劑膜之曝光部對有機系顯影液由可溶性轉變為難溶性的同時，因阻劑膜之未曝光部仍為可溶性而未有變化，經有機系顯影液顯影而形成負型阻劑圖型。

【0032】

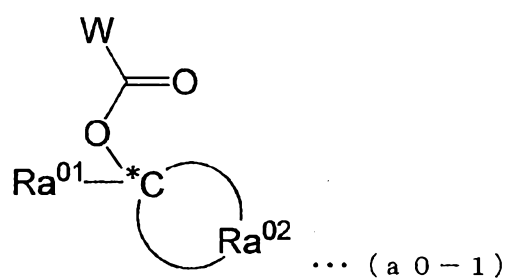
結構單位(a0)：

結構單位(a0)，為由下述通式(a0-1)所表示之化合物

(化合物(a0))所衍生之結構單位。該結構單位(a0)中，式(a0-1)中之含有三級碳原子之基為酸解離性基，而保護式(a0-1)中之羰氧基[-C(=O)-O-]的氧基(-O-)側。因此，該「酸解離性基」，具有經由酸之作用，而使該酸解離性基與該酸解離性基鄰接的氧原子(O)之間的鍵結形成開裂之酸解離性。故經由酸之作用而使該酸解離性基解離之際，會生成較該酸解離性基為更高極性的極性基，而增大極性。其結果，將會使(A1)成份全體之極性增大。極性增大時，相對的，會對顯影液之溶解性產生變化，於顯影液為鹼顯影液之情形時，會使溶解性增大，於顯影液為有機系顯影液之情形時，會使溶解性減少。

【0033】

【化2】



[式中，W為含聚合性基之基； Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子之芳香族雜環式基，或烷基； Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基時， Ra^{02} 為與 Ra^{01} 所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成脂肪族環式基之基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基； Ra^{01} 為烷基時， Ra^{02} 為，可與脂肪族環式基與含有氧原子或硫原子的

芳香族雜環式基形成縮合環之基， Ra^{01} 與所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成前述脂肪族環式基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基]。

【0034】前述式(a0-1)中，W為含有聚合性基之基。

W中之「聚合性基」，係指具有聚合性基之化合物中，可經由自由基聚合等進行聚合之基，例如包含乙烯性雙鍵等之碳原子間的多重鍵結之基之意。

聚合性基，例如乙烯基、烯丙基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、氟乙烯基、二氟乙烯基、三氟乙烯基、二氟三氟甲基乙烯基、三氟烯丙基、全氟烯丙基、三氟甲基丙烯醯基、壬基氟丁基丙烯醯基、乙烯醚基、含氟乙烯醚基、烯丙醚基、含氟烯丙醚基、苯乙烯基、乙烯萘基、含氟苯乙烯基、含氟乙烯萘基、降莰基、含氟降莰基、矽烷基等。

含有聚合性基之基，可僅由聚合性基所構成之基亦可、聚合性基與該聚合性基以外的其他之基所構成之基亦可。該聚合性基以外的其他之基，可列舉如，可具有取代基之2價之烴基、含雜原子的2價之連結基等。

【0035】W，例如，以化學式： $CH_2=C(R)-Ya^{x0}$ -所表示之基為較佳之例示。該化學式中，R為氫原子、碳數1～5之烷基或碳數1～5之鹵化烷基， Ya^{x0} 為單鍵或2價之連結基；

【0036】前述化學式中，R中之碳數1～5之烷基，以碳數1～5之直鏈狀或支鏈狀的烷基為佳，具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-

丁基、戊基、異戊基、新戊基等。碳數 1~5 之鹵化烷基為，前述碳數 1~5 之烷基的氫原子之一部份或全部被鹵素原子所取代之基。該鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳；R，以氫原子、碳數 1~5 之烷基或碳數 1~5 的氟化烷基為佳，就工業上取得之容易性，以氫原子、甲基為更佳，以甲基為特佳。

【0037】前述化學式中， $Y a^{x0}$ 中的 2 價之連結基，並未有特別之限定，可列舉如，可具有取代基之 2 價之烴基、含雜原子的 2 價之連結基等為較佳之例示。

【0038】

• 可具有取代基之 2 價之烴基：

$Y a^{x0}$ 為可具有取代基的 2 價之烴基時，該烴基可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。

【0039】

• • $Y a^{x0}$ 中的脂肪族烴基

脂肪族烴基，為不具有芳香族性之烴基之意。該脂肪族烴基，可為飽合者亦可、不飽合者亦可，通常以飽合者為佳。

前述脂肪族烴基，可列舉如，直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基，或結構中含有環的脂肪族烴基等。

【0040】

• • • 直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基

該直鏈狀的脂肪族烴基，以碳數為 1~10 者為佳，以

碳數 1～6 為較佳，以碳數 1～4 為更佳，以碳數 1～3 為最佳。

直鏈狀的脂肪族烴基，以直鏈狀的伸烷基為佳，具體而言，例如，伸甲基 $[-CH_2-]$ 、伸乙基 $[-(CH_2)_2-]$ 、伸三甲基 $[-(CH_2)_3-]$ 、伸四甲基 $[-(CH_2)_4-]$ 、伸五甲基 $[-(CH_2)_5-]$ 等。

該支鏈狀的脂肪族烴基，以碳數為 2～10 者為佳，碳數 3～6 為較佳，以碳數 3 或 4 為更佳，以碳數 3 為最佳。

支鏈狀的脂肪族烴基，以支鏈狀的伸烷基為佳，具體而言，例如， $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等的烷基伸甲基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 等的烷基伸乙基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等的烷基伸三甲基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等的烷基伸四甲基等之烷基伸烷基等。烷基伸烷基中之烷基，以碳數 1～5 之直鏈狀的烷基為佳。

【0041】 前述直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基，可具有取代基亦可、不具有取代基亦可。該取代基，可列舉如，氟原子、氟原子所取代之碳數 1～5 的氟化烷基、羰基等。

【0042】

．．．結構中含有環的脂肪族烴基

該結構中含有環的脂肪族烴基，可列舉如，環結構中

可含有含雜原子的取代基之環狀的脂肪族烴基(由脂肪族烴環去除2個氫原子而得之基)、前述環狀的脂肪族烴基鍵結於直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基末端之基、前述環狀的脂肪族烴基介於直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基中途之基等。前述直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基，例如，與前述為相同之內容。

環狀的脂肪族烴基，其碳數以3～20為佳，以碳數3～12為較佳。

環狀的脂肪族烴基，可為多環式基亦可、單環式基亦可。單環式之脂環式烴基，以由單環鏈烷去除2個氫原子而得之基為佳。該單環鏈烷，以碳數3～6者為佳，具體而言，可列舉如，環戊烷、環己烷等。多環式之脂環式烴基，以由多環鏈烷去除2個氫原子而得之基為佳，該多環鏈烷以碳數7～12者為佳，具體而言，可列舉如，金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

【0043】環狀的脂肪族烴基，可具有取代基亦可、不具有取代基亦可。該取代基，可列舉如，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、羰基等。

作為前述取代基的烷基，以碳數1～5之烷基為佳，以甲基、乙基、丙基、*n*-丁基、*tert*-丁基為較佳。

作為前述取代基的烷氧基，以碳數1～5之烷氧基為佳，以甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、*iso*-丙氧基、*n*-丁氧基、*tert*-丁氧基為較佳，以甲氧基、乙氧基為更佳。

作為前述取代基之鹵素原子，例如，氟原子、氯原

子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

作為前述取代基之鹵化烷基，例如，前述烷基的氫原子之一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基等。

環狀的脂肪族烴基中，構成該環結構的碳原子中之一部份可被含有雜原子的取代基所取代。含有該雜原子的取代基，以 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 為佳。

【0044】

• • $Y a^{x0}$ 中之芳香族烴基

該芳香族烴基為至少具有1個芳香環之烴基。

該芳香環，只要為具有 $4n+2$ 個 π 電子的環狀共軛系時，並未有特別之限定，其可為單環式亦可、多環式亦可。芳香環之碳數以 $5 \sim 30$ 個為佳，以碳數 $5 \sim 20$ 為較佳，以碳數 $6 \sim 15$ 為更佳，以碳數 $6 \sim 12$ 為特佳。其中，該碳數為不包含取代基中之碳數者。

芳香環，具體而言，例如，苯、萘、蒽、菲等的芳香族烴環；構成前述芳香族烴環的碳原子中之一部份被雜原子所取代的芳香族雜環等。芳香族雜環中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。芳香族雜環，具體而言，例如，吡啶環、噻吩環等。

芳香族烴基，具體而言，例如，由前述芳香族烴環或芳香族雜環去除2個氫原子而得之基（伸芳基或雜伸芳基）；由含有2個以上的芳香環之芳香族化合物（例如聯苯、萸等）去除2個氫原子而得之基；由前述芳香族烴環或

芳香族雜環去除1個氫原子而得之基(芳基或雜芳基)中的1個氫原子被伸烷基取代而得之基(例如，由苄基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等的芳烷基中之芳基再去除1個氫原子而得之基)等。前述芳基或雜芳基所鍵結的伸烷基之碳數，以1~4為佳，以碳數1~2為較佳，以碳數1為特佳。

【0045】前述芳香族烴基中，該芳香族烴基所具有的氫原子可被取代基所取代。例如，該芳香族烴基中的芳香環所鍵結的氫原子可被取代基所取代。該取代基，例如，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基等。

作為前述取代基的烷基，以碳數1~5之烷基為佳，以甲基、乙基、丙基、*n*-丁基、*tert*-丁基為較佳。

作為前述取代基的烷氧基、鹵素原子及鹵化烷基，可列舉如，可取代前述環狀的脂肪族烴基所具有的氫原子之取代基所例示之基。

【0046】

• 含雜原子的2價之連結基：

$Y a^{x0}$ 為含雜原子的2價之連結基時，該連結基中較佳者，可列舉如， $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ (*H*可被烷基、醯基等的取代基所取代)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、通式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 或 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 所表示之基[式中， Y^{21} 及 Y^{22} 各自獨立

為可具有取代基的2價之烴基，O為氧原子；m''為0～3之整數]等。

前述含雜原子的2價之連結基為-C(=O)-NH-、-C(=O)-NH-C(=O)-、-NH-、-NH-C(=NH)-時，該H可被烷基、醯基等的取代基所取代。該取代基(烷基、醯基等)中，以碳數為1～10為佳，以1～8為更佳，以1～5為特佳。

通式-Y²¹-O-Y²²-、-Y²¹-O-、-Y²¹-C(=O)-O-、-C(=O)-O-Y²¹-、-[Y²¹-C(=O)-O]_{m''}-Y²²-、-Y²¹-O-C(=O)-Y²²-或-Y²¹-S(=O)₂-O-Y²²-中，Y²¹及Y²²各自獨立為可具有取代基的2價之烴基。該2價之烴基，可列舉如，與前述2價之連結基的說明中所列舉者(可具有取代基的2價之烴基)為相同之內容。

Y²¹，以直鏈狀的脂肪族烴基為佳，以直鏈狀的伸烷基為較佳，以碳數1～5之直鏈狀的伸烷基為更佳，以伸甲基或伸乙基為特佳。

Y²²，以直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基為佳，以伸甲基、伸乙基或烷基伸甲基為較佳。該烷基伸甲基中之烷基，以碳數1～5之直鏈狀的烷基為佳，以碳數1～3之直鏈狀的烷基為較佳，以甲基為最佳。

式-[Y²¹-C(=O)-O]_{m''}-Y²²-所表示之基中，m''為0～3之整數，又以0～2之整數為佳，以0或1為較佳，以1為特佳。即，式-[Y²¹-C(=O)-O]_{m''}-Y²²-所表示之基，以式-Y²¹-C(=O)-O-Y²²-所表示之基為特佳。其中，又以式-(CH₂)_{a'}-C(=O)-O-(CH₂)_{b'}-所表示之基為佳。該式之中，a'為1～10

之整數，又以1～8之整數為佳，以1～5之整數為較佳，以1或2為更佳，以1為最佳。 b' 為1～10之整數，又以1～8之整數為佳，以1～5之整數為較佳，以1或2為更佳，以1為最佳。

【0047】上述之中， $Y a^{x0}$ 又以單鍵、酯鍵結[-C(=O)-O-、-O-C(=O)-]、醚鍵結(-O-)、直鏈狀或支鏈狀的伸烷基，或該些之組合為佳，以單鍵、酯鍵結[-C(=O)-O-、-O-C(=O)-]為較佳，以酯鍵結[-C(=O)-O-]為特佳。

【0048】前述式(a0-1)中， $R a^{01}$ 為含有氧原子或硫原子之芳香族雜環式基，或烷基。

【0049】前述式(a0-1)中， $R a^{01}$ 為含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基時，該芳香族雜環式基為，由構成芳香族烴環的碳原子中的一部份被氧原子或硫原子所取代之芳香族雜環中去除1個氫原子而得之基。

該芳香族烴環，只要為具有 $4n+2$ 個 π 電子的環狀共軛系時，並未有特別之限定，其可為單環式或多環式皆可。該芳香族烴環之碳數，以5～30為佳，以碳數5～20為較佳，以碳數5～15為更佳，以碳數5～12為特佳。

$R a^{01}$ 中，構成芳香族雜環式基的芳香族雜環，為具有氧原子或硫原子中至少一者，亦可具有該些以外的雜原子(氮原子等)。

該芳香族雜環，具體而言，例如，噻吩環、呋喃環、苯併噻吩環、苯併呋喃環等。

【0050】又， $R a^{01}$ 中，構成芳香族雜環式基的芳香族

雜環，可取代基所取代。該取代基，例如烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基等。

作為該取代基的烷基，以碳數 1~5 之烷基為佳，以甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基為較佳。

作為該取代基的烷氧基，以碳數 1~5 之烷氧基為佳，以甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基為較佳，以甲氧基、乙氧基為更佳，以甲氧基為特佳。

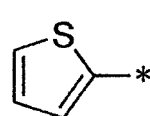
作為該取代基的鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

作為該取代基的鹵化烷基，可列舉如，作為前述取代基的烷基的氫原子之一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基等。

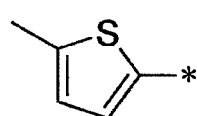
【0051】以下為 Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基時的具體例。式中，「*」為鍵結於三級碳原子(*C)之鍵結鍵。

【0052】

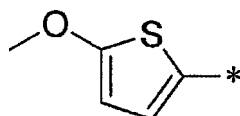
【化 3】



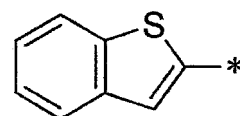
($Ra^{01}-1$)



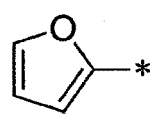
($Ra^{01}-2$)



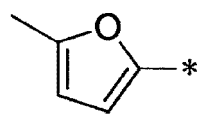
($Ra^{01}-3$)



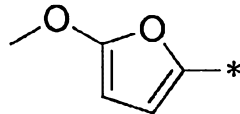
($Ra^{01}-4$)



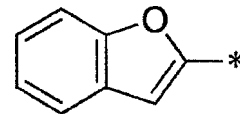
($Ra^{01}-5$)



($Ra^{01}-6$)



($Ra^{01}-7$)



($Ra^{01}-8$)

【0053】前述式(a0-1)中， Ra^{01} 中之烷基，可列舉如，直鏈狀或支鏈狀的烷基，或脂環式基等。

Ra^{01} 中之直鏈狀的烷基，以碳數為1~5者為佳，以1~4為較佳，以1或2為更佳。具體而言，例如，甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、n-戊基等。該些之中，又以甲基、乙基、n-丁基為佳，以甲基或乙基為較佳。

【0054】 Ra^{01} 中的支鏈狀之烷基，以碳數為3~10者為佳，以碳數3~5為較佳。具體而言，例如，異丙基、異丁基、tert-丁基、異戊基、新戊基、1,1-二乙基丙基、2,2-二甲基丁基等，又以異丙基為佳。

【0055】 Ra^{01} 中之脂環式基，可為單環式基亦可、多環式基亦可。

單環式之脂環式基，以由單環鏈烷去除1個氫原子而得之基為佳。該單環鏈烷，以碳數3~6者為佳，具體而言，可列舉如，環戊烷、環己烷等。

多環式之脂環式基，以由多環鏈烷去除1個氫原子而得之基為佳，該多環鏈烷，以碳數7~12者為佳，具體而言，可列舉如，金剛烷、降莰烷、異莰烷、三環癸烷、四環十二烷等。

【0056】前述式(a0-1)中， Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基時， Ra^{02} 為與 Ra^{01} 所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成脂肪族環式基之基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基。

【0057】由 Ra^{02} ，與 Ra^{01} 鍵結的三級碳原子(*C)所形

成的脂肪族環式基，以碳數為3～20為佳，以碳數3～12為較佳，以碳數4～8為更佳，以碳數4～6為特佳。此處所稱之碳數中，為包含前述三級碳原子(*C)者。又，該脂肪族環式基，為包含作為電子吸引性基之取代基者。

【0058】由 Ra^{02} 與三級碳原子(*C)所形成的脂肪族環式基，可為多環式基亦可、單環式基亦可，其中，又以單環式基為佳。

單環式的脂肪族環式基(不包含作為電子吸引性基之取代基的狀態)，以由單環鏈烷去除2個氫原子而得之基為佳。該單環鏈烷，以碳數5～7者為佳，具體而言，可列舉如，環戊烷、環己烷、環庚烷等。多環式的脂肪族環式基(不包含作為電子吸引性基之取代基的狀態)，以由多環鏈烷去除2個氫原子而得之基為佳，該多環鏈烷以碳數7～12者為佳，具體而言，可列舉如，金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

【0059】由 Ra^{02} 與三級碳原子(*C)所形成的脂肪族環式基，具體而言，例如，構成該脂肪族環式基的環結構中之碳原子的一部份，被作為電子吸引性基之取代基所取代者等。

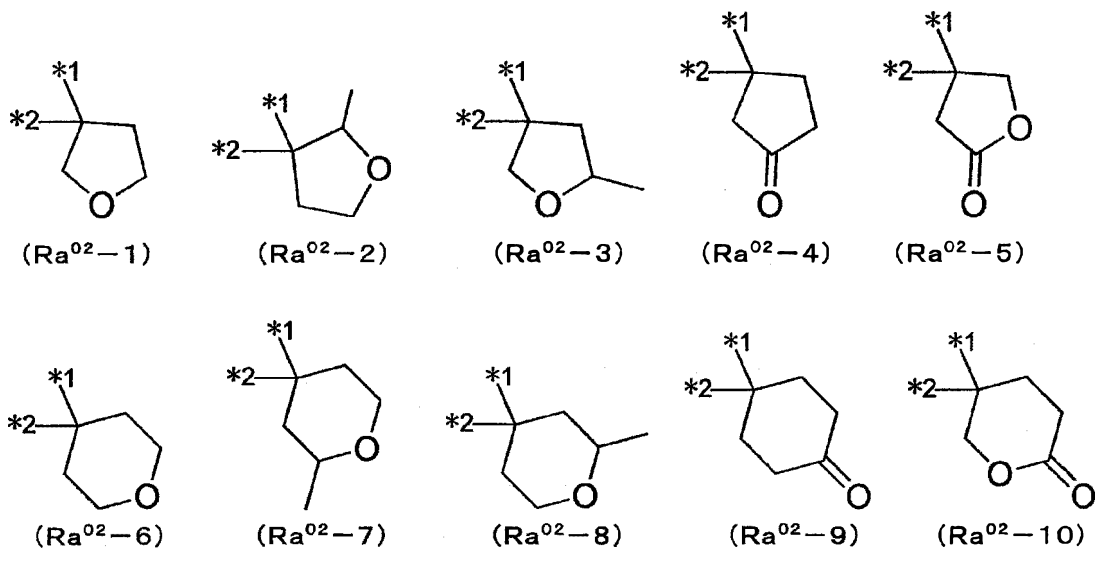
作為電子吸引性基之取代基，例如-O-、-C(=O)-O-、>C(=O)、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-等，又以-O-、>C(=O)、-S(=O)₂-為佳。

【0060】以下為列舉由 Ra^{02} ，與 Ra^{01} 鍵結的三級碳原子(*C)所形成的脂肪族環式基之具體例。式中，「*1」

表示鍵結於 W-C(=O)O- 之鍵結鍵。「* 2」表示鍵結於 Ra⁰¹ 之鍵結鍵。

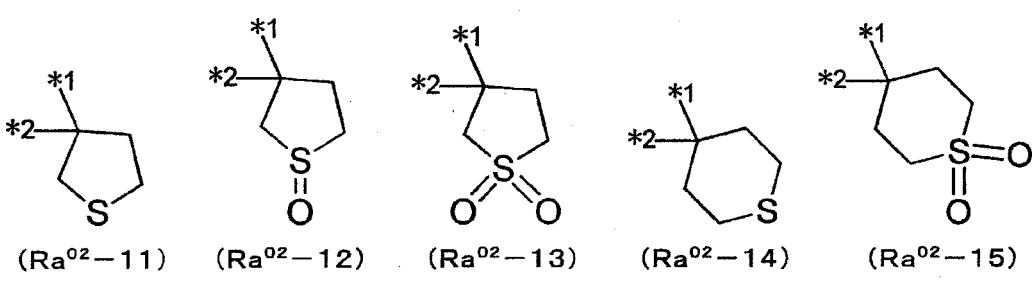
【 0061 】

【化 4】



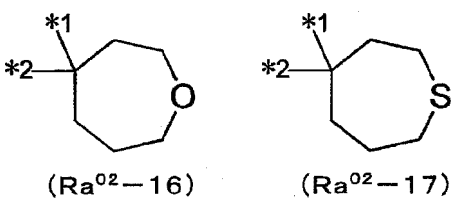
【 0062 】

【化 5】



【 0063 】

【化 6】



【0064】前述式(a0-1)中， Ra^{01} 為烷基時， Ra^{02} 為由脂肪族環式基，與含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基形成縮合環之基， Ra^{01} 與所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成前述脂肪族環式基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基。即，前述脂肪族環式基，為包含 Ra^{01} 鍵結的三級碳原子(*C)，與作為電子吸引性基之取代基。

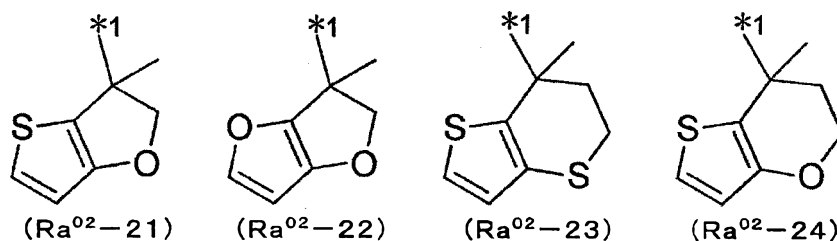
【0065】 Ra^{02} 所形成的縮合環中的脂肪族環式基(該脂肪族環式基，包含作為電子吸引性基之取代基)，與上述 Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基之情形中，由 Ra^{02} 與三級碳原子(*C)所形成的脂肪族環式基為相同之內容。

【0066】 Ra^{02} 所形成的縮合環中，含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基，與上述 Ra^{01} 中之含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基為相同之內容。

【0067】以下為列舉 Ra^{02} 所形成的縮合環之具體例。式中，「*1」表示鍵結於 $W-C(=O)O-$ 之鍵結鍵。

【0068】

【化7】

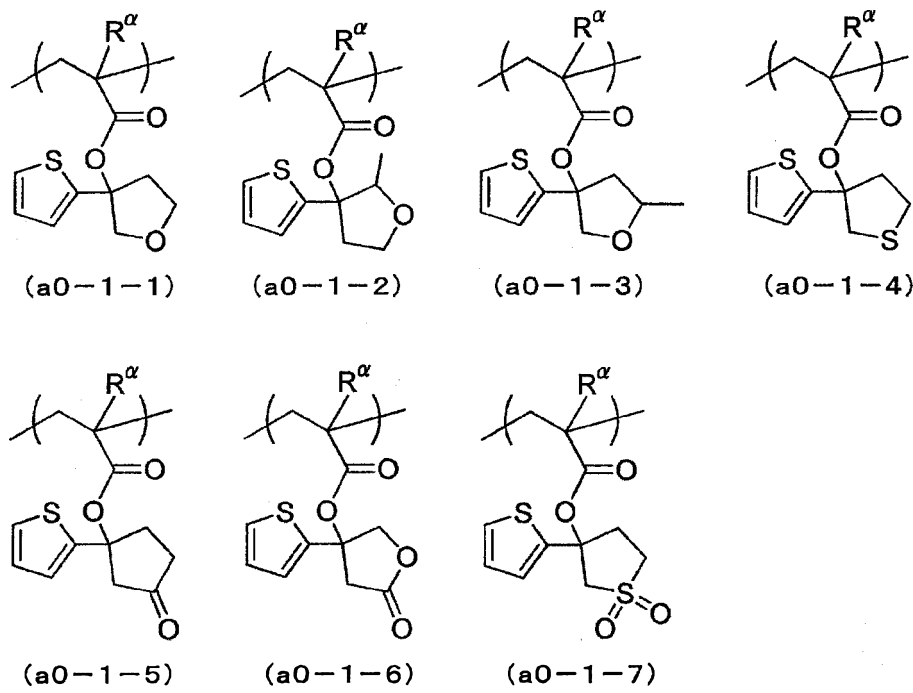


【0069】以下為表示前述通式(a0-1)所表示之化合物

所衍生之結構單位(a0)之具體例。以下各式中， R^α 表示氫原子、甲基或三氟甲基。

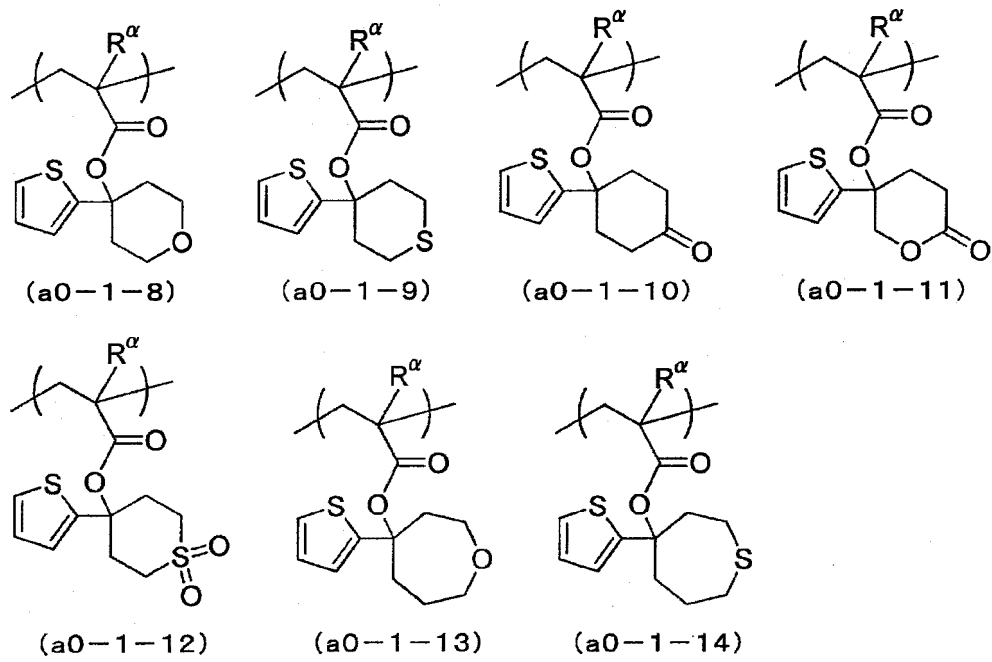
【 0070】

【化 8】



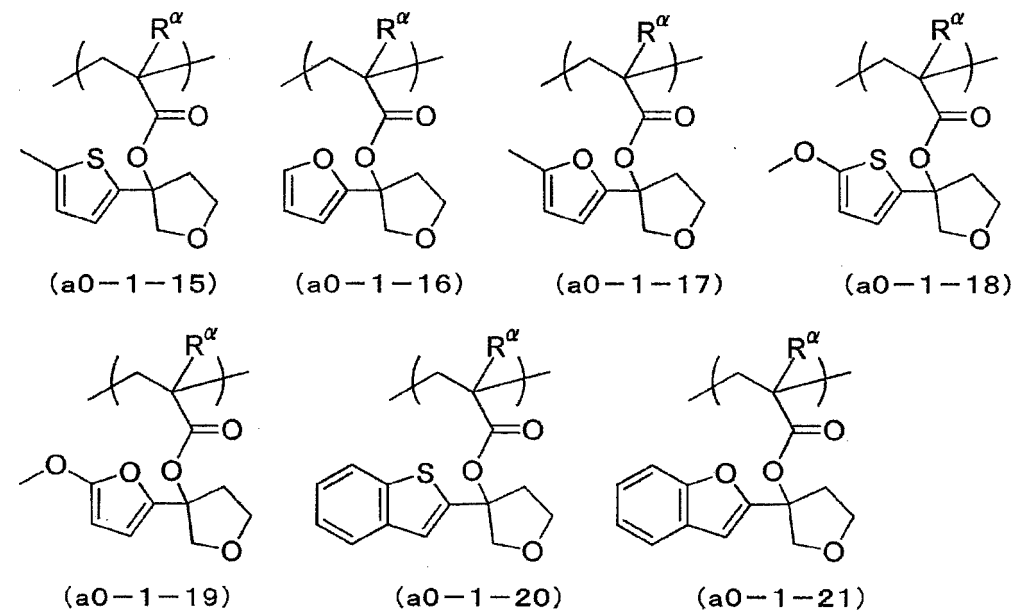
【 0071】

【化 9】



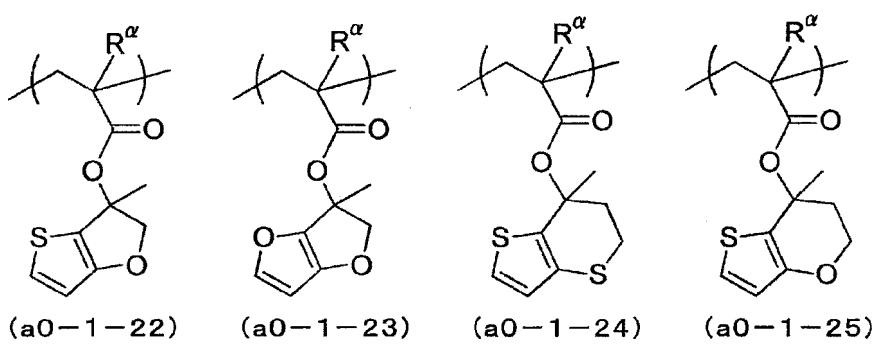
【 0072】

【化 1 0】



【 0073】

【化 1 1】



【 0074 】 上述例示中，結構單位(a0)，又以由通式(a0-1-1)～(a0-1-25)所各別表示的結構單位所成之群所選出之至少1種為佳，由通式(a0-1-1)～(a0-1-21)所各別表示的結構單位所成之群所選出之至少1種為較佳。

該些之中，結構單位(a0)，又以由化學式(a0-1-1)～(a0-1-12)及(a0-1-15)～(a0-1-19)所各別表示的結構單位所成之群所選出之至少1種為特佳。

【 0075 】 (A1)成份所具有的結構單位(a0)，可為1種亦可、2種以上亦可。

(A1)成份中之結構單位(a0)之比例，相對於構成(A1)成份的全結構單位之合計(100莫耳%)，以20～80莫耳%為佳，以30～75莫耳%為較佳，以40～70莫耳%為更佳。

結構單位(a0)之比例，於前述較佳範圍之下限值以上時，於容易製得阻劑圖型的同時，亦可提高解析性、低粗糙度等的微影蝕刻特性。另一方面，於前述較佳範圍之上限值以下時，可容易取得與其他結構單位之均衡性。

【 0076 】

其他結構單位：

該(A1)成份中，除結構單位(a0)以外，必要時，可為再含有其他的結構單位者。

其他結構單位，例如，含有經由酸之作用而增大極性的酸分解性基的結構單位(a1)(其中，結構單位(a0)除外)；含有含內酯之環式基、含-SO₂-之環式基或含碳酸酯之環式基的結構單位(a2)；含有含極性基的脂肪族烴基之結構單位(a3)(其中，相當於結構單位(a0)、結構單位(a1)或結構單位(a2)者除外)；含非酸解離性的脂肪族環式基之結構單位(a4)；通式(a10-1)所表示之結構單位(a10)；苯乙烯或其衍生物所衍生之結構單位等。

【0077】

結構單位(a1)：

(A1)成份，除結構單位(a0)以外，可再具有含有經由酸之作用而增大極性的酸分解性基的結構單位(a1)(其中，結構單位(a0)除外)。

【0078】「酸分解性基」為，經由酸之作用，而使用該酸分解性基的結構中之至少一部份的鍵結形成開裂之具有酸分解性之基。

經由酸之作用而增大極性的酸分解性基，例如，經由酸之作用而分解生成極性基之基等。

極性基，例如羧基、羥基、胺基、磺酸基(-SO₃H)等。該些之中，又以結構中含有-OH之極性基(以下，亦稱為「含OH之極性基」)為佳，以羧基或羥基為較佳，以羧基為特佳。

酸分解性基，更具體而言，例如，前述極性基被酸解離性基所保護之基(例如含OH之極性基的氫原子，被酸解離性基所保護之基)等。

此處，「酸解離性基」係指，(i)經由酸之作用，使該酸解離性基與該酸解離性基鄰接的原子之間的鍵結形成開裂而具有酸解離性之基，或，(ii)經由酸之作用使一部份的鍵結形成開裂之後，再經由脫碳酸反應之產生，使該酸解離性基與該酸解離性基鄰接的原子之間的鍵結形成開裂之基，等二者之意。

構成酸分解性基之酸解離性基，必須為較該酸解離性基因解離而生成的極性基為更低極性之基，如此，經由酸之作用而使該酸解離性基解離之際，則會產生較該酸解離性基為更高極性的極性基，而使極性增大。其結果，將會使(A1)成份全體之極性增大。極性增大時，相對的，會對顯影液之溶解性產生變化，於顯影液為鹼顯影液之情形時，會使溶解性增大，於顯影液為有機系顯影液之情形時，會使溶解性減少。

【0079】結構單位(a1)中之酸解離性基，可列舉如，除上述之通式(a0-1)中之含有三級碳原子之基以外，目前為止被提案作為化學增幅型阻劑用基底樹脂的酸解離性基者等。

被提案作為化學增幅型阻劑用基底樹脂的酸解離性基者，具體而言，例如，以下說明之「縮醛型酸解離性基」、「三級烷酯型酸解離性基」、「三級烷氧羰基酸解

離性基」等。

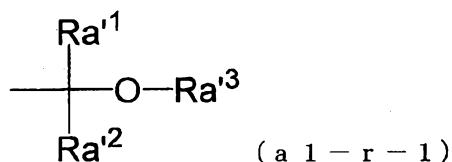
【0080】

・縮醛型酸解離性基：

前述極性基之中，保護羧基或羥基之酸解離性基，例如，下述通式(a1-r-1)所表示之酸解離性基(以下，亦稱為「縮醛型酸解離性基」)等。

【0081】

【化12】



[式中， Ra'^1 、 Ra'^2 為氫原子或烷基； Ra'^3 為烴基，又， Ra'^3 ，可與 Ra'^1 、 Ra'^2 之任一者鍵結而形成環]。

【0082】式(a1-r-1)中， Ra'^1 及 Ra'^2 中，以至少一者為氫原子者為佳，以二者皆為氫原子者為較佳。

Ra'^1 或 Ra'^2 為烷基之情形，該烷基，例如與上述 α 取代丙烯酸酯的說明中，可與 α 位的碳原子鍵結的作為取代基所列舉之烷基為相同之內容等，又以碳數1~5之烷基為佳。具體而言，例如，以直鏈狀或支鏈狀的烷基為較佳例示。更具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基等，又以甲基或乙基為較佳，以甲基為特佳。

【0083】式(a1-r-1)中， Ra'^3 之烴基，可列舉如，直鏈狀或支鏈狀的烷基、環狀的烴基等。

該直鏈狀的烷基，以碳數為1~5者為佳，以1~4為較佳，以1或2為更佳。具體而言，例如，甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、n-戊基等。該些之中，又以甲基、乙基或n-丁基為佳，以甲基或乙基為較佳。

【0084】該支鏈狀的烷基，以碳數為3~10者為佳，以碳數3~5為較佳。具體而言，例如，異丙基、異丁基、tert-丁基、異戊基、新戊基、1,1-二乙基丙基、2,2-二甲基丁基等，又以異丙基為佳。

【0085】 Ra'^3 為環狀之烴基時，該烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可，又，可為多環式基亦可、單環式基亦可。

單環式基的脂肪族烴基，以由單環鏈烷去除1個氫原子而得之基為佳。該單環鏈烷，以碳數3~6者為佳，具體而言，可列舉如，環戊烷、環己烷等。

多環式基的脂肪族烴基，以由多環鏈烷去除1個氫原子而得之基為佳，該多環鏈烷，以碳數7~12者為佳，具體而言，可列舉如，金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

【0086】 Ra'^3 的環狀烴基為芳香族烴基時，該芳香族烴基為至少具有1個芳香環之烴基。

該芳香環，只要為具有 $4n+2$ 個 π 電子的環狀共軛系時，並未有特別之限定，其可為單環式或多環式皆可。芳香環之碳數以5~30個為佳，以碳數5~20為較佳，以碳數6~15為更佳，以碳數6~12為特佳。芳香環，具體而言，

例如，苯、萘、蒽、菲等的芳香族烴環；構成前述芳香族烴環的碳原子中之一部份被雜原子所取代的芳香族雜環等。芳香族雜環中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。芳香族雜環，具體而言，例如，吡啶環、噻吩環等。

Ra'^3 中之芳香族烴基，具體而言，例如，由前述芳香族烴環或芳香族雜環去除1個氫原子而得之基(芳基或雜芳基)；由含有2個以上的芳香環之芳香族化合物(例如聯苯、萸等)去除1個氫原子而得之基；前述芳香族烴環或芳香族雜環中的1個氫原子被伸烷基所取代之基(例如，苄基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等的芳烷基等)等。前述芳香族烴環或芳香族雜環所鍵結的伸烷基之碳數，以1~4為佳，以1~2為較佳，以1為特佳。

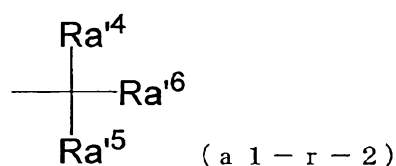
【0087】 Ra'^3 ，與 Ra'^1 、 Ra'^2 中任一個鍵結而形成環之情形，該環式基，以4~7員環為佳，以4~6員環為較佳。該環式基之具體例如，四氫吡喃基、四氫呋喃基等。

【0088】・三級烷酯型酸解離性基：

上述極性基中，保護羧基之酸解離性基，例如，下述通式(a1-r-2)所表示之酸解離性基等。又，下述式(a1-r-2)所表示之酸解離性基中，由烷基所構成者，以下於簡便上亦稱為「三級烷酯型酸解離性基」。

【0089】

【化 1 3】



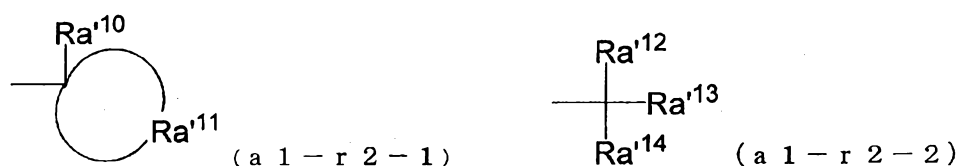
[式中， $\text{Ra}'^4 \sim \text{Ra}'^6$ 各自為烴基，又， Ra'^5 、 Ra'^6 可互相鍵結形成環]。

【0090】 $\text{Ra}'^4 \sim \text{Ra}'^6$ 之烴基，例如與前述 Ra'^3 為相同之內容，或鏈狀的烯基等。該鏈狀的烯基，可為直鏈狀或支鏈狀之任一者皆可，又以碳數為2~10為佳，碳數2~5為較佳，以碳數2~4為更佳，以碳數3為特佳。直鏈狀的烯基，例如，乙烯基、丙烯基(烯丙基)、丁炔基等。支鏈狀的烯基，例如，1-甲基乙烯基、2-甲基乙烯基、1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基等。鏈狀的烯基，於上述之中，又以直鏈狀的烯基為佳，以乙烯基、丙烯基為較佳，以乙烯基為特佳。

Ra'^4 ，以由芳香族烴環或芳香族雜環去除1個氫原子而得之基(芳基或雜芳基)或碳數1~5之烷基為佳； Ra'^5 與 Ra'^6 互相鍵結形成環之情形，可列舉如，下述通式(a1-r2-1)所表示之基等。另一方面， $\text{Ra}'^4 \sim \text{Ra}'^6$ 未互相鍵結，而為獨立之烴基時，可列舉如，下述通式(a1-r2-2)所表示之基等。

【0091】

【化 1 4】



[式中， Ra'^{10} 為碳數 1～10 之烴基， Ra'^{11} 為與 Ra'^{10} 鍵結的碳原子共同形成脂肪族環式基之基， $\text{Ra}'^{12} \sim \text{Ra}'^{14}$ 表示各自獨立之烴基]。

【0092】式(a1-r2-1)中， Ra'^{10} 之碳數 1～10 的烴基，以式(a1-r-1)中被列舉作為 Ra'^3 之直鏈狀或支鏈狀的烷基之基為佳。

式(a1-r2-1)中， Ra'^{11} 與 Ra'^{10} 鍵結碳原子共同形成的脂肪族環式基，以式(a1-r-1)中被列舉作為 Ra'^3 之單環式基或多環式基脂肪族烴基之基為佳。又，構成該單環式基或多環式基脂肪族烴基的碳原子之一部份，可為被雜原子所取代的雜環式基。該雜環式基中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。

【0093】式(a1-r2-2)中， Ra'^{12} 及 Ra'^{14} 以各自獨立為碳數 1～10 的烷基為佳，該烷基，以式(a1-r-1)中被列舉作為 Ra'^3 之直鏈狀或支鏈狀的烷基之基為較佳，以碳數 1～5 之直鏈狀烷基為更佳，以甲基或乙基為特佳。

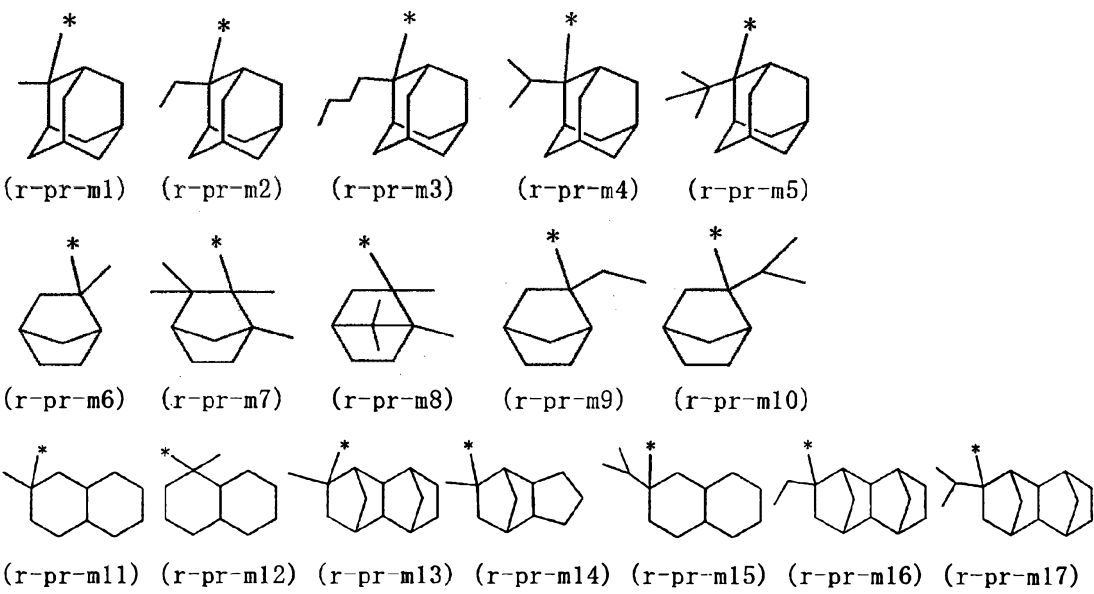
式(a1-r2-2)中， Ra'^{13} 以式(a1-r-1)中被列舉作為 Ra'^3 之烴基的直鏈狀或支鏈狀的烷基、單環式基或多環式基之脂肪族烴基為佳。該些之中，又以被列舉作為 Ra'^3 的單環式基或多環式基之脂肪族烴基之基為較佳。又，構成該單環

式基或多環式基脂肪族烴基的碳原子之一部份，可為被雜原子所取代的雜環式基。該雜環式基中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。

【0094】 前述式(a1-r2-1)所表示之基的具體例，例如以下所列舉之內容；*表示鍵結鍵。

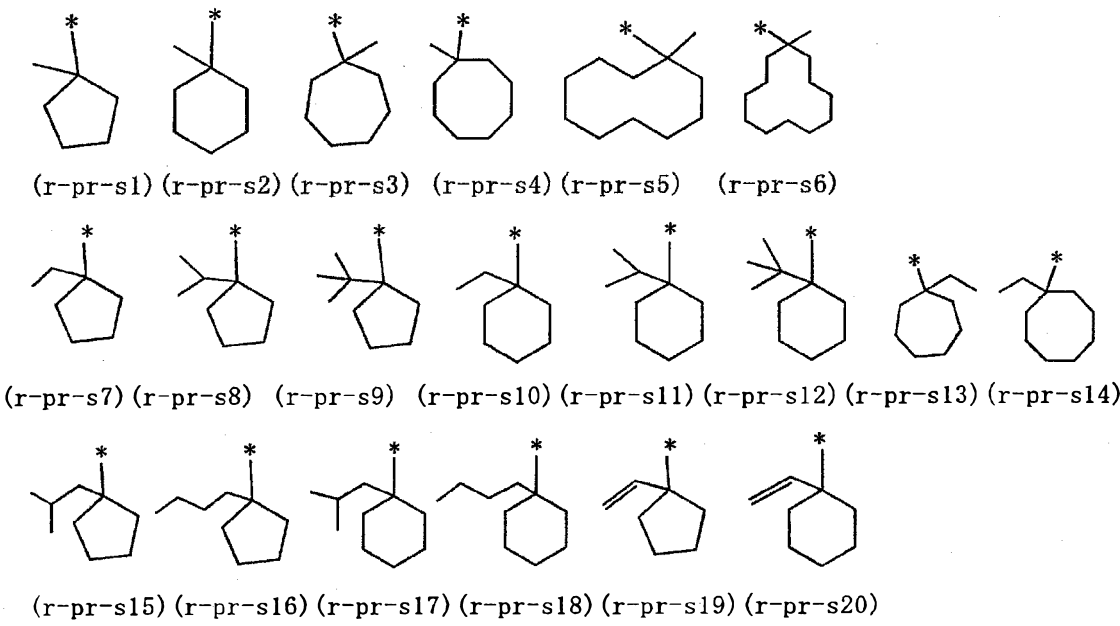
【0095】

【化15】



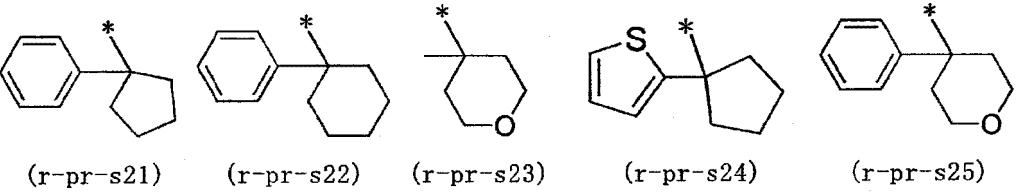
【0096】

【化 1 6】



【 0097】

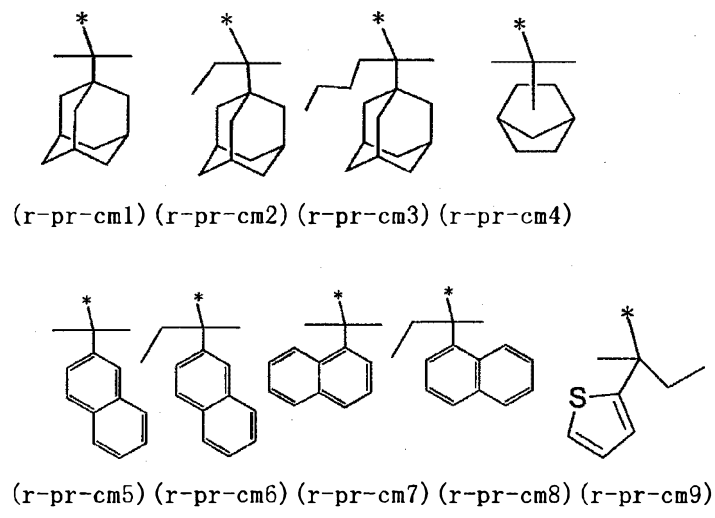
【化 1 7】



【 0098】 前述式 (a1-r2-2) 所表示之基的具體例，例如以下所列舉之內容。

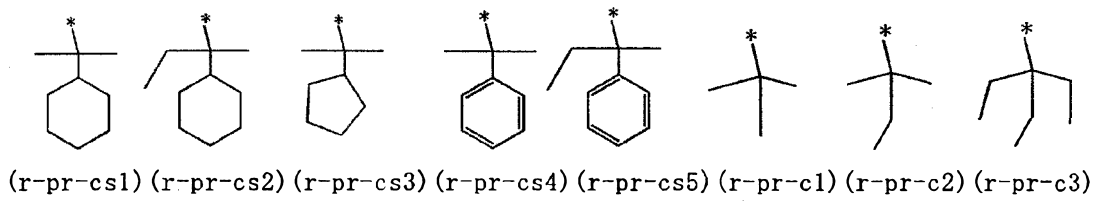
【 0099】

【化 1 8】



【 0100】

【化 1 9】



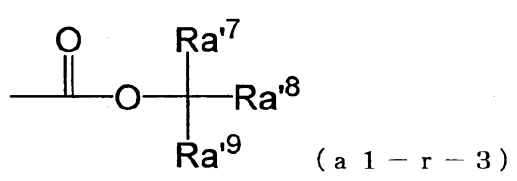
【 0101】

• 三級烷氧羰基酸解離性基：

前述極性基中，保護羥基的酸解離性基，例如，下述通式(a1-r-3)所表示之酸解離性基(以下，於簡便上，亦稱為「三級烷氧羰基酸解離性基」)等。

【 0102】

【化 2 0】



[式中， $Ra'^7 \sim Ra'^9$ 各自為烷基]。

【0103】式(a1-r-3)中， $Ra'^7 \sim Ra'^9$ 以各自為碳數1～5之烷基者為佳，以碳數1～3的烷基為較佳。

又，各烷基的合計碳數，以3～7為佳，以碳數3～5為較佳，以碳數3～4為更佳。

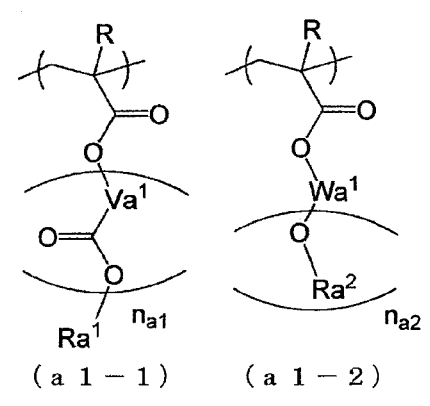
【0104】結構單位(a1)，可列舉如，由 α 位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代的丙烯酸酯所衍生之結構單位、丙烯醯胺所衍生之結構單位、羥基苯乙烯或羥基苯乙烯衍生物所衍生之結構單位之羥基中的氫原子之至少一部份被含有前述酸分解性基的取代基所保護的結構單位、乙烯安息香酸或乙烯安息香酸衍生物所衍生之結構單位的 $-C(=O)-OH$ 中的氫原子之至少一部份被含有前述酸分解性基的取代基所保護的結構單位等。

【0105】結構單位(a1)，於上述之中，又以由 α 位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代的丙烯酸酯所衍生之結構單位為佳。

該結構單位(a1)之較佳具體例，可列舉如，下述通式(a1-1)或(a1-2)所表示之結構單位等。

【0106】

【化 2 1】



[式中，R為氫原子、碳數1～5之烷基或碳數1～5之鹵化烷基；Va¹為可具有醚鍵結的2價之烴基；n_{a1}為0～2；Ra¹為上述式(a1-r-1)或(a1-r-2)所表示之酸解離性基；Wa¹為n_{a2}+1價之烴基；n_{a2}為1～3；Ra²為上述式(a1-r-1)或(a1-r-3)所表示之酸解離性基]。

【0107】前述式(a1-1)中，R之碳數1～5之烷基，以碳數1～5之直鏈狀或支鏈狀的烷基為佳，具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基等。碳數1～5之鹵化烷基為，前述碳數1～5之烷基的氫原子之一部份或全部被鹵素原子所取代之基。該鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。

R，以氫原子、碳數1～5之烷基或碳數1～5的氟化烷基為佳，就工業上取得之容易性，以氫原子或甲基為最佳。

【0108】前述式(a1-1)中，Va¹為可具有醚鍵結的2價之烴基；Va¹中的2價之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香

族烴基亦可。

【0109】 Va^1 中，作為2價烴基的脂肪族烴基，可為飽合者亦可、不飽合者亦可，通常以飽合者為佳。

該脂肪族烴基，更具體而言，例如，直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基，或，結構中含有環的脂肪族烴基等。

【0110】前述直鏈狀的脂肪族烴基，以碳數為1~10者為佳，以1~6為較佳，以1~4為更佳，以1~3為最佳。

直鏈狀的脂肪族烴基，以直鏈狀的伸烷基為佳，具體而言，例如，伸甲基 $[-CH_2-]$ 、伸乙基 $[-(CH_2)_2-]$ 、伸三甲基 $[-(CH_2)_3-]$ 、伸四甲基 $[-(CH_2)_4-]$ 、伸五甲基 $[-(CH_2)_5-]$ 等。

前述支鏈狀的脂肪族烴基，以碳數為2~10者為佳，以3~6為較佳，以3或4為更佳，以3為最佳。

支鏈狀的脂肪族烴基，以支鏈狀的伸烷基為佳，具體而言，例如， $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等的烷基伸甲基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 等的烷基伸乙基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等的烷基伸三甲基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等的烷基伸四甲基等之烷基伸烷基等。烷基伸烷基中之烷基，以碳數1~5之直鏈狀的烷基為佳。

【0111】前述結構中含有環的脂肪族烴基，可列舉

如，脂環式烴基(由脂肪族烴環去除2個氫原子而得之基)、脂環式烴基鍵結於直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基末端之基、脂環式烴基介於直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基中途之基等。前述直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基，例如，與前述直鏈狀的脂肪族烴基或前述支鏈狀的脂肪族烴基為相同之內容等。

前述脂環式烴基，其碳數以3～20為佳，以3～12為較佳。

前述脂環式烴基，可為多環式者亦可、單環式者亦可。單環式之脂環式烴基，以由單環鏈烷去除2個氫原子而得之基為佳。該單環鏈烷以碳數3～6者為佳，具體而言，可列舉如，環戊烷、環己烷等。多環式之脂環式烴基，以由多環鏈烷去除2個氫原子而得之基為佳，該多環鏈烷，以碳數7～12者為佳，具體而言，可列舉如，金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

【0112】 Va^1 中，作為2價烴基的芳香族烴基，為具有芳香環之烴基。

該芳香族烴基，其碳數以3～30為佳，以5～30為較佳，以5～20為更佳，以6～15為特佳，以6～10為最佳。其中，該碳數為不包含取代基中之碳數者。

芳香族烴基所具有的芳香環，具體而言，例如，苯、聯苯、萘、蒽、菲等的芳香族烴環；構成前述芳香族烴環的碳原子中之一部份被雜原子所取代的芳香族雜環等。芳香族雜環中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮

原子等。

該芳香族烴基，具體而言，例如，由前述芳香族烴環去除2個氫原子而得之基(伸芳基)；由前述芳香族烴環去除1個氫原子而得之基(芳基)中的1個氫原子被伸烷基取代而得之基(例如，由苳基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等的芳烷基中之芳基再去除1個氫原子而得之基)等。前述伸烷基(芳烷基中的烷基)之碳數，以1~4為佳，以1~2為較佳，以1為特佳。

【0113】前述式(a1-2)中， $W a^1$ 中之 $n_{a2}+1$ 價之烴基，可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。該脂肪族烴基，係指不具有芳香族性之烴基之意，其可為飽合者亦可、不飽合者亦可，通常以飽合者為佳。前述脂肪族烴基，可列舉如，直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基、結構中含有環的脂肪族烴基，或直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基與結構中含有環的脂肪族烴基組合而得之基等。

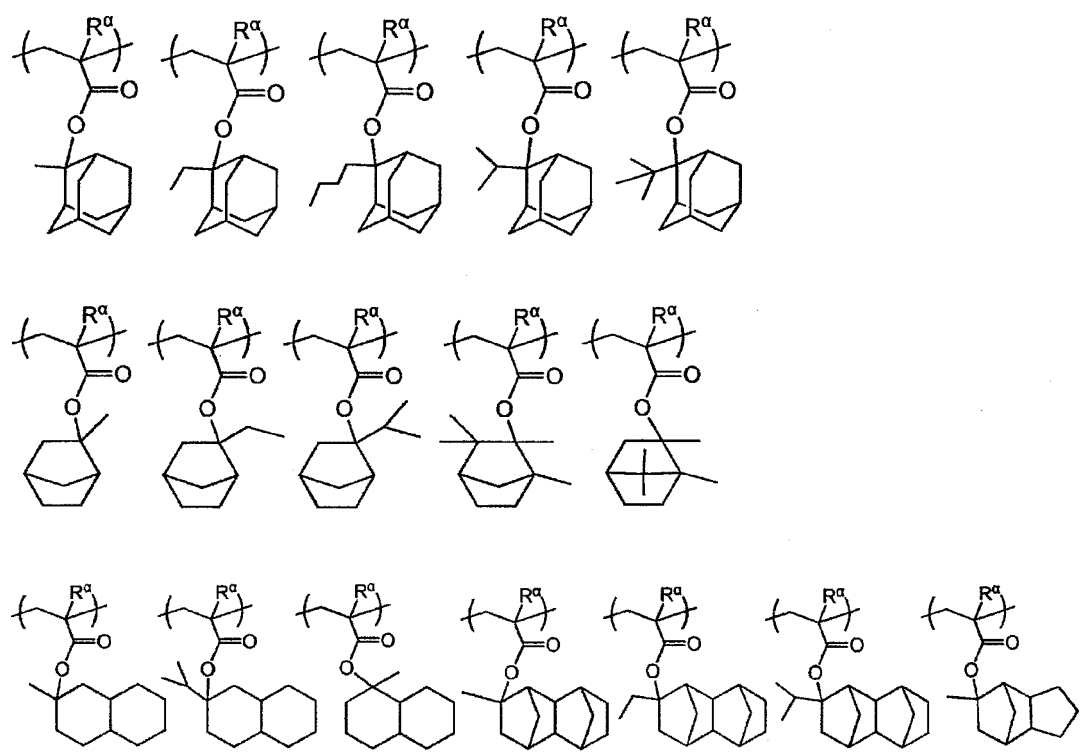
前述 $n_{a2}+1$ 價，以2~4價為佳，以2或3價為較佳。

【0114】以下為前述式(a1-1)所表示之結構單位的具體例示。

以下各式中， R^a 表示氫原子、甲基或三氟甲基。

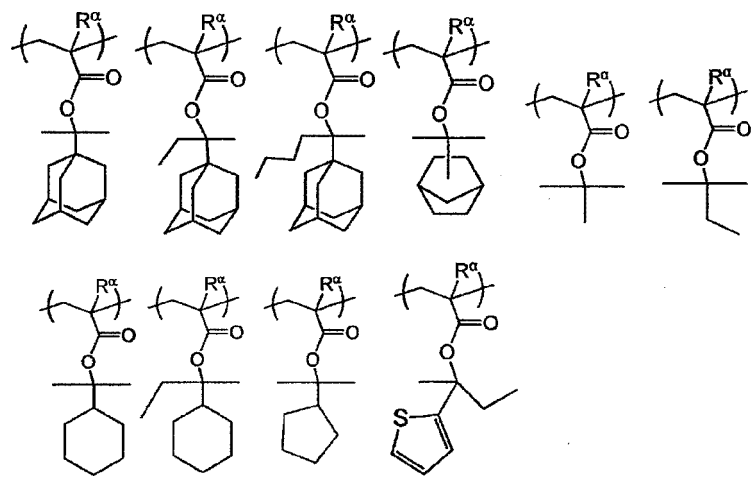
【0115】

【化 2 2】



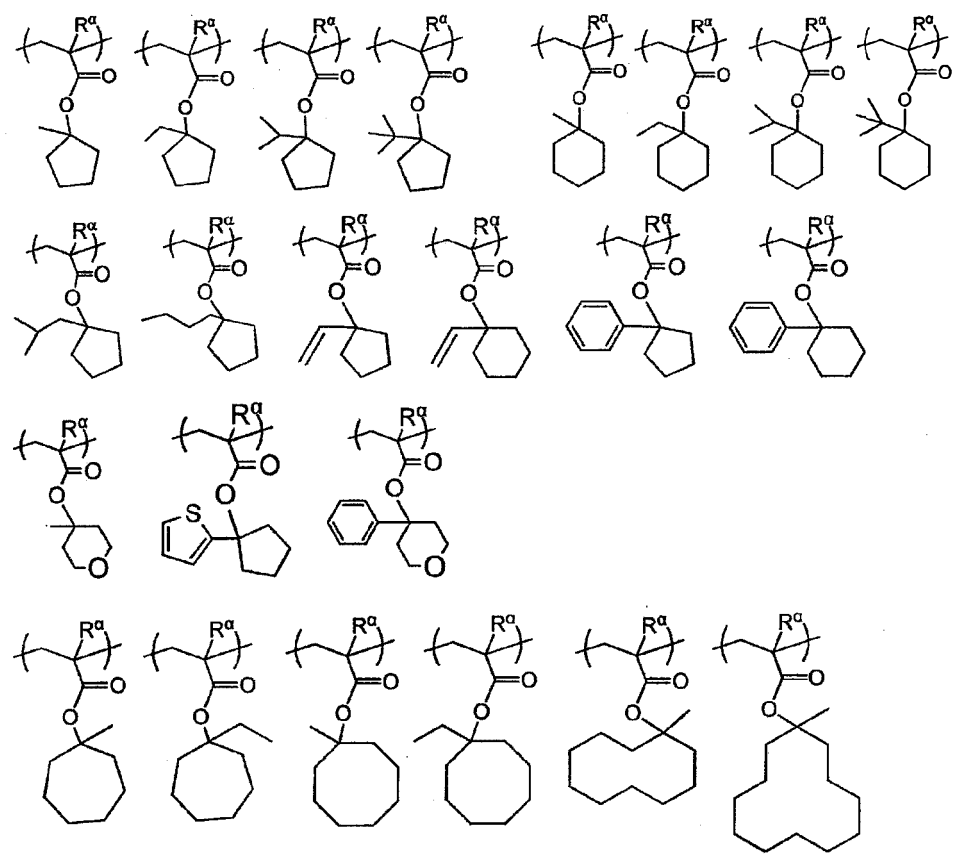
【 0116】

【化 2 3】



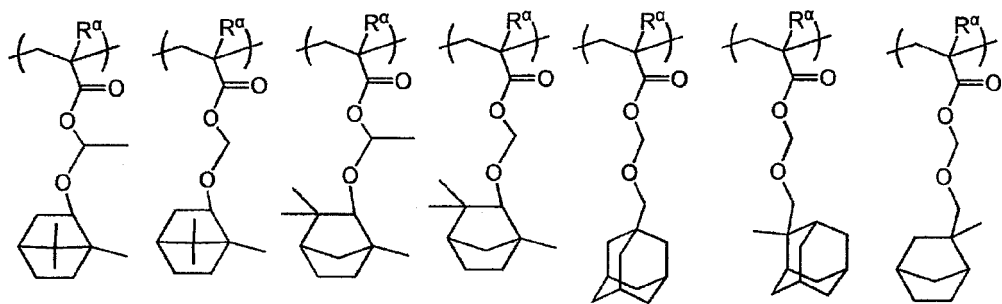
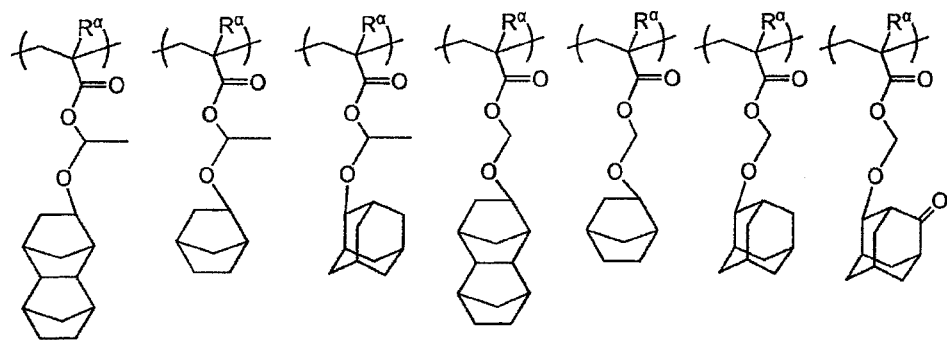
【 0117】

【化 2 4】



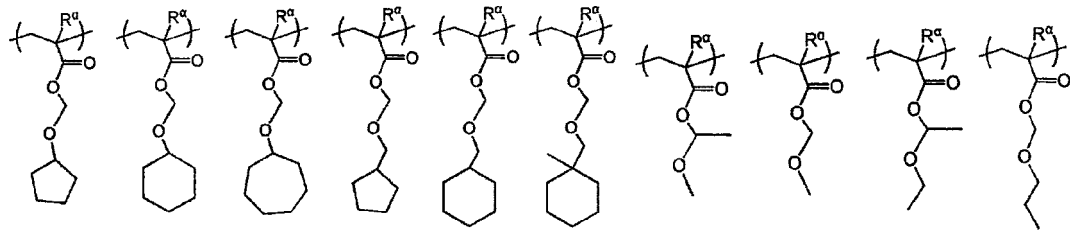
【 0118】

【化 2 5】



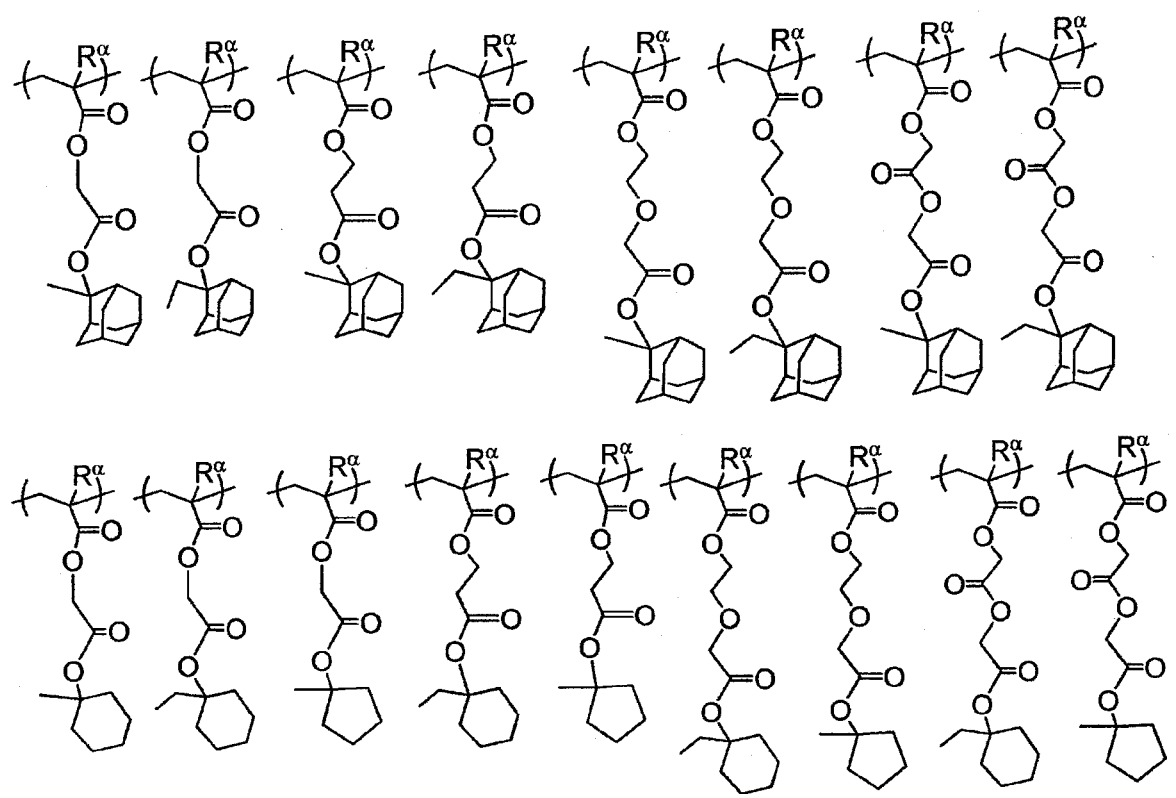
【 0119】

【化 2 6】



【 0120】

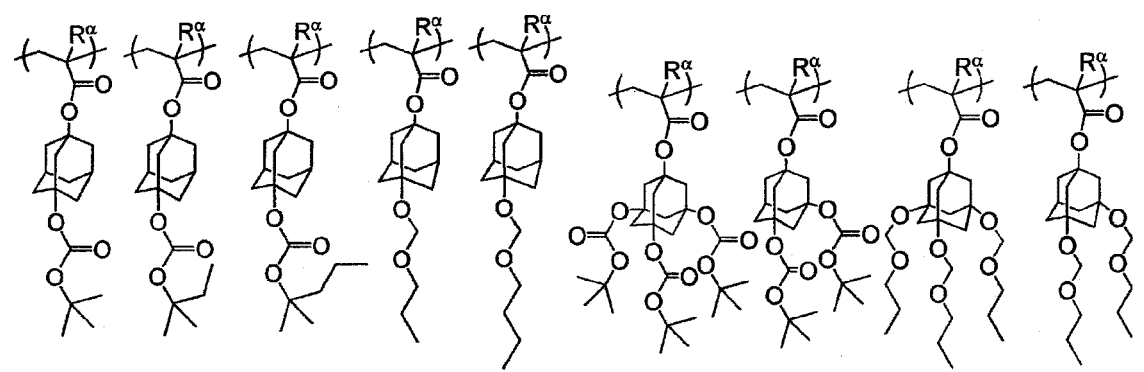
【化 2 7】



【 0121 】 以下為前述式 (a1-2) 所表示之結構單位的具體例示。

【 0122 】

【化 2 8】



【 0123 】 (A1) 成份所具有的結構單位 (a1)，可為 1 種亦可、2 種以上亦可。

(A1)成份具有結構單位(a1)時，(A1)成份中之結構單位(a1)之比例，相對於構成(A1)成份的全結構單位之合計(100莫耳%)，以1~50莫耳%為佳，以5~45莫耳%為較佳，以5~30莫耳%為更佳。

結構單位(a1)之比例為下限值以上時，可容易製得阻劑圖型，感度、亦可提高解析性、低粗糙度等的微影蝕刻特性。又，為上限值以下時，可取得與其他結構單位之均衡性。

【0124】

結構單位(a2)：

(A1)成份中，除結構單位(a0)以外，可再具有含有含內酯之環式基、含-SO₂-之環式基或含碳酸酯之環式基的結構單位(a2)。

結構單位(a2)之含內酯之環式基、含-SO₂-之環式基或含碳酸酯之環式基，於(A1)成份使用於阻劑膜之形成時，可有效地提高阻劑膜對基板之密著性。又，具有結構單位(a2)時，於鹼顯影製程中，進行顯影時，可提高阻劑膜對鹼顯影液之溶解性。

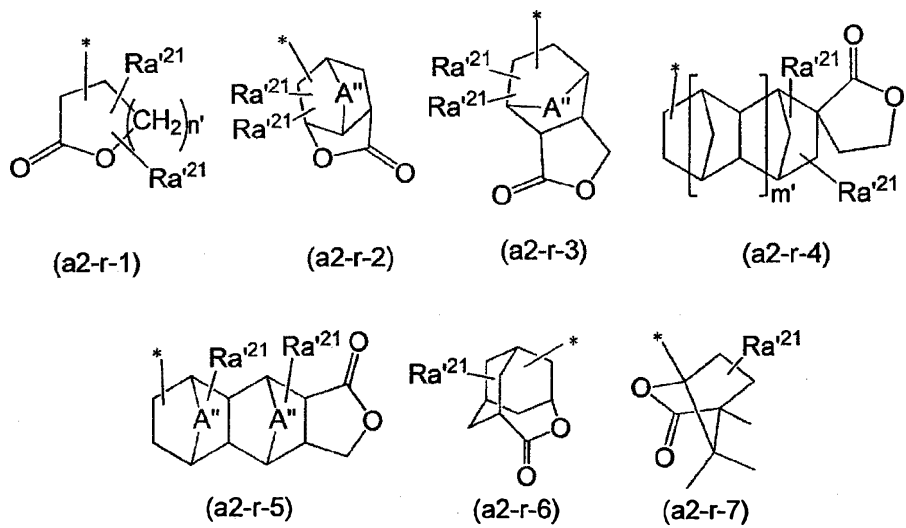
【0125】「含內酯之環式基」係指，其環骨架中含有含-O-C(=O)-之環(內酯環)的環式基之意。以內酯環為一個環之方式計數，僅為內酯環時，稱為單環式基，再具有其他的環結構時，無論其結構為何，皆稱為多環式基。含內酯之環式基，可為單環式基亦可、多環式基亦可。

結構單位(a2)中的含內酯之環式基，並未有特別之限

定，而可使用任意的內容。具體而言，例如，下述通式 (a2-r-1)~(a2-r-7)所各別表示之基等。

【 0126】

【化 2 9】



[式中， Ra'^{21} 各自獨立為氫原子、烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基或氰基； R'' 為氫原子、烷基、含內酯之環式基、含碳酸酯之環式基，或含 $-SO_2-$ 含有環式基。 A'' 為可含有氧原子($-O-$)或硫原子($-S-$)的碳數1~5之伸烷基、氧原子或硫原子； n' 為0~2之整數； m' 為0或1]。

【 0127】 前述式 (a2-r-1)~(a2-r-7)中， Ra'^{21} 中之烷基，以碳數1~6的烷基為佳。該烷基以直鏈狀或支鏈狀為佳。具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、 n -丁基、異丁基、 $tert$ -丁基、戊基、異戊基、新戊基、己基等。該些之中，又以甲基或乙基為佳，以甲基為特佳。

Ra'^{21} 中之烷氧基，碳數1~6的烷氧基為佳。

該烷氧基，以直鏈狀或支鏈狀為佳。具體而言，例如，前述 Ra'^{21} 中之烷基所列舉的烷基與氧原子(-O-)連結而得之基等。

Ra'^{21} 中之鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

Ra'^{21} 中之鹵化烷基，例如，前述 Ra'^{21} 中之烷基的氫原子之一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基等。該鹵化烷基，以氟化烷基為佳，以全氟烷基為特佳。

【0128】 Ra'^{21} 中之 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 中， R'' 之任一者皆為氫原子、烷基、含內酯之環式基、含碳酸酯之環式基，或含 $-SO_2-$ 之環式基。

R'' 中之烷基，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之任一者，又以碳數為 1～15 為佳。

R'' 為直鏈狀或支鏈狀的烷基時，以碳數 1～10 為佳，以碳數 1～5 為更佳，以甲基或乙基為特佳。

R'' 為環狀的烷基時，以碳數 3～15 為佳，以碳數 4～12 為較佳，以碳數 5～10 為更佳。具體而言，例如，由可被氟原子或氟化烷基取代，或無取代的單環鏈烷去除 1 個以上的氫原子而得之基；由雙環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等多環鏈烷去除 1 個以上的氫原子而得之基等例示。更具體而言，例如，由環戊烷、環己烷等的單環鏈烷去除 1 個以上的氫原子而得之基；由金剛烷、降莧烷、異莧烷、三環癸烷、四環十二烷等多環鏈烷去除 1 個以上的氫原子而得之基等。

R”中的含內酯之環式基，例如，與前述通式(a2-r-1)～(a2-r-7)所各別表示之基為相同之內容。

R”中的含碳酸酯之環式基，為與後述的含碳酸酯之環式基為相同之內容，具體而言，例如，通式(ax3-r-1)～(ax3-r-3)所各別表示之基等。

R”中之含-SO₂-之環式基，與後述之含-SO₂-之環式基為相同之內容，具體而言，例如，通式(a5-r-1)～(a5-r-4)所各別表示之基等。

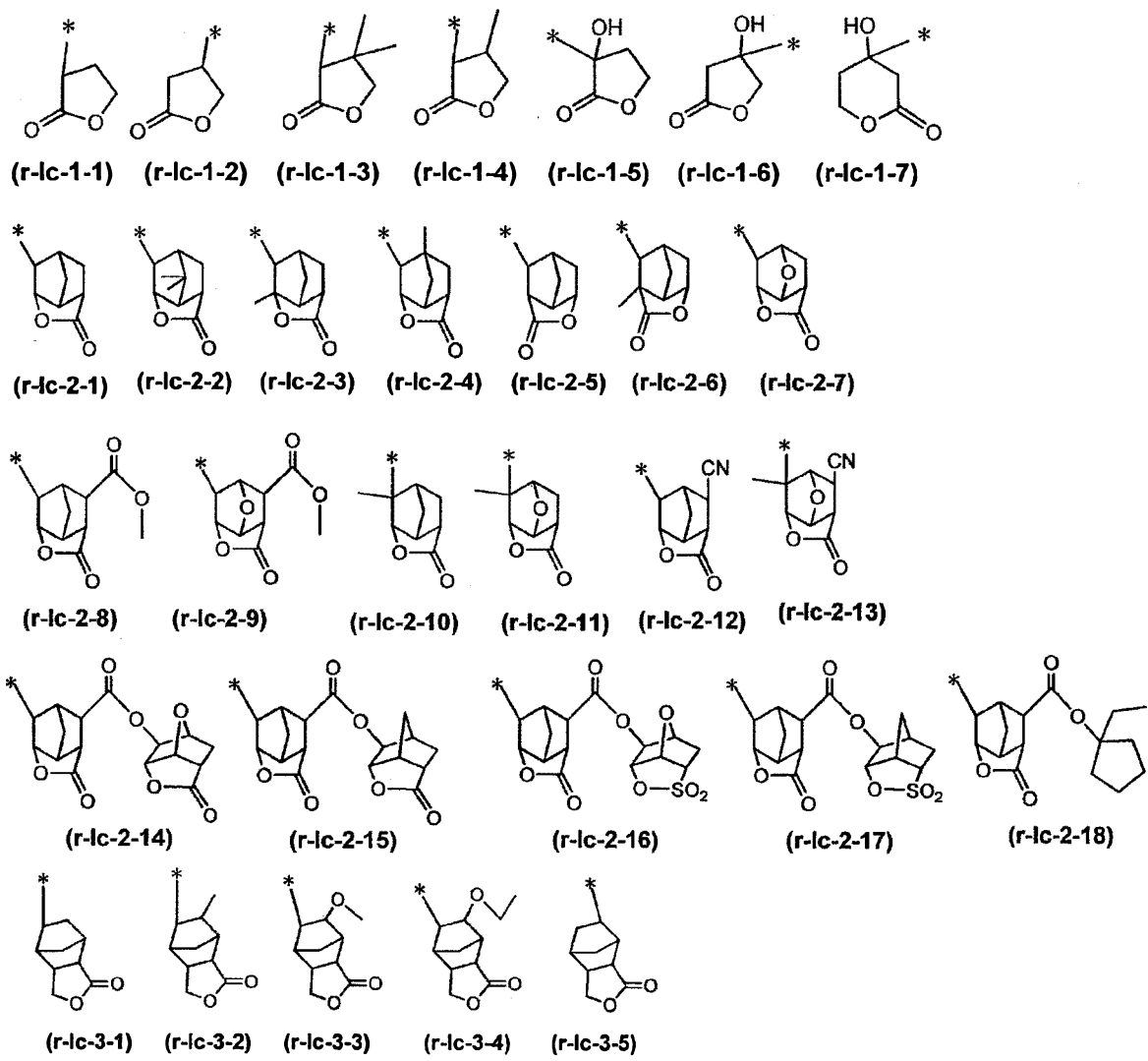
Ra'²¹中之羥烷基，以碳數為1～6者為佳，具體而言，例如，前述Ra'²¹中之烷基的至少1個氫原子被羥基取代而得之基等。

【0129】前述通式(a2-r-2)、(a2-r-3)、(a2-r-5)中，A”中的碳數1～5之伸烷基，以直鏈狀或支鏈狀的伸烷基為佳，可列舉如，伸甲基、伸乙基、n-伸丙基、伸異丙基等。該伸烷基含有氧原子或硫原子時，其具體例如，前述伸烷基的末端或碳原子間介有-O-或-S-而得之基等，例如-O-CH₂-、-CH₂-O-CH₂-、-S-CH₂-、-CH₂-S-CH₂-等。A”以碳數1～5之伸烷基或-O-為佳，以碳數1～5之伸烷基為較佳，以伸甲基為最佳。

【0130】下述為通式(a2-r-1)～(a2-r-7)所各別表示之基的具體例。

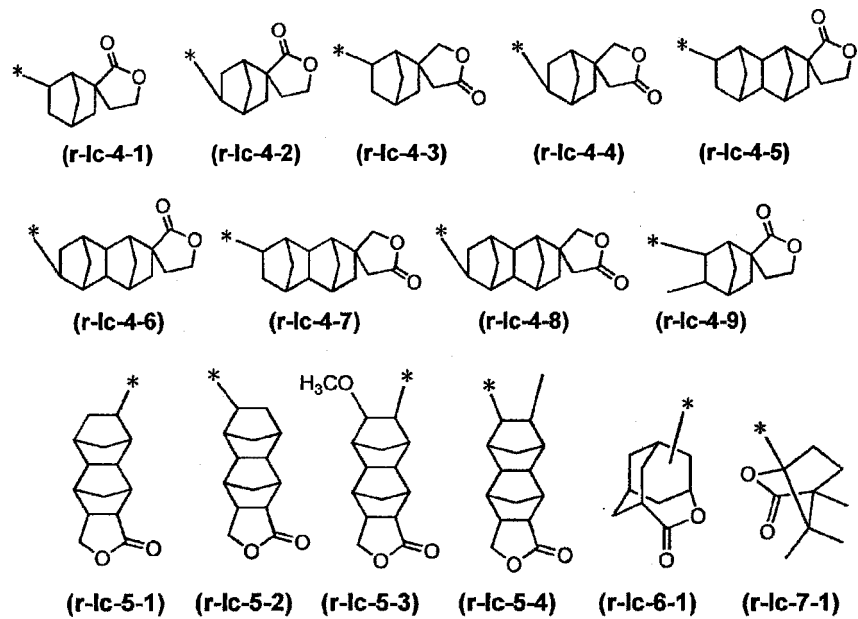
【0131】

【化 3 0】



【 0132】

【化 3 1】



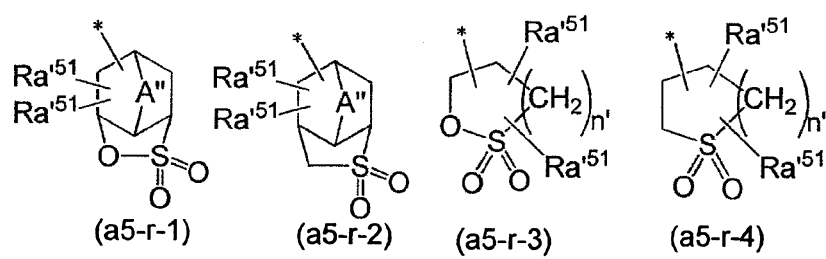
【 0133 】 「 含 -SO₂-之環式基 」，係指其環骨架中含有含 -SO₂-之環的環式基之意，具體而言，例如，-SO₂-中之硫原子(S)形成為環式基的環骨架的一部份之環式基。其環骨架中以含 -SO₂-之環作為一個環之方式計數，僅為該環時，稱為單環式基，尚具有其他的環結構時，無論其結構為何，皆稱為多環式基。含 -SO₂-之環式基，可為單環式基亦可、多環式基亦可。

含 -SO₂-之環式基，特別是以環骨架中含有含 -O-SO₂-之環式基，即，以 -O-SO₂-中之 -O-S-形成為環骨架的一部份之磺內酯(sultone)環的環式基為佳。

含 -SO₂-之環式基，更具體而言，例如，下述通式(a5-r-1)～(a5-r-4)所各別表示之基等。

【 0134 】

【化 3 2】



[式中， Ra'^{51} 各自獨立為氫原子、烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基或氰基； R'' 為氫原子、烷基、含內酯之環式基、含碳酸酯之環式基，或含 $-SO_2-$ 之環式基。 A'' 為可含有氧原子或硫原子的碳數1~5之伸烷基、氧原子或硫原子；

n' 為0~2之整數]。

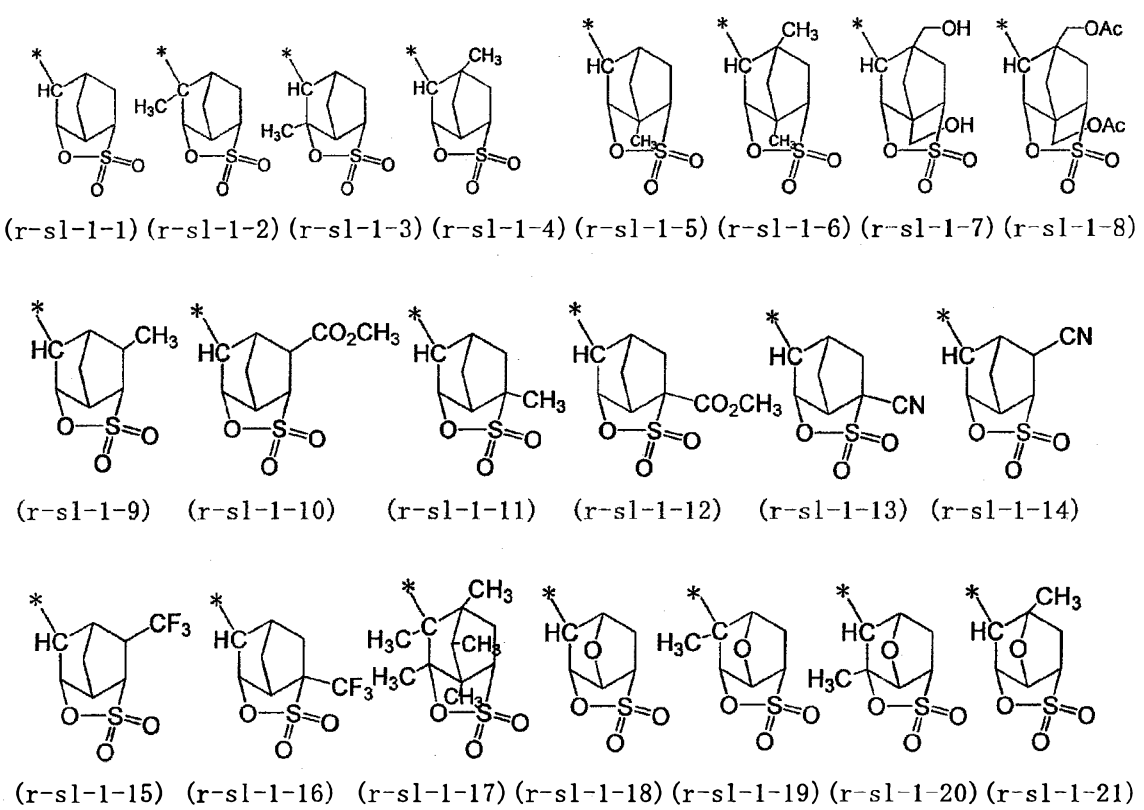
【0135】 前述通式(a5-r-1)~(a5-r-2)中， A'' 與前述通式(a2-r-2)、(a2-r-3)、(a2-r-5)中之 A'' 為相同之內容。

Ra'^{51} 中之烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、羥烷基，分別與前述通式(a2-r-1)~(a2-r-7)中之 Ra'^{21} 的說明所列舉者為相同之內容等。

下述為通式(a5-r-1)~(a5-r-4)所各別表示之基的具體例。式中之「Ac」，為表示乙醯基。

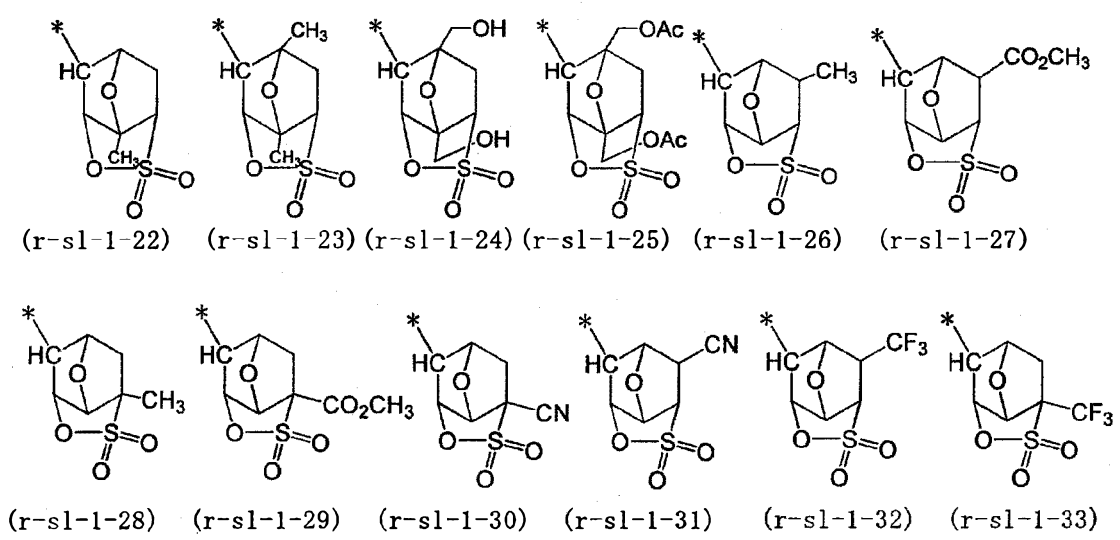
【0136】

【化 3 3】



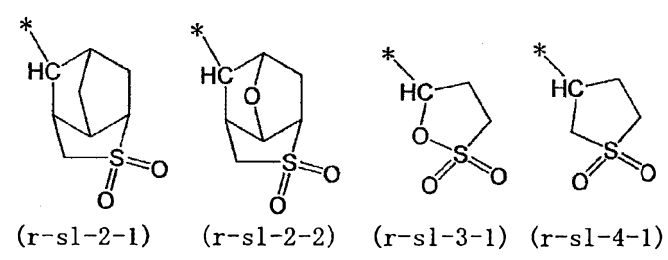
【 0137】

【化 3 4】



【 0138】

【化 3 5】

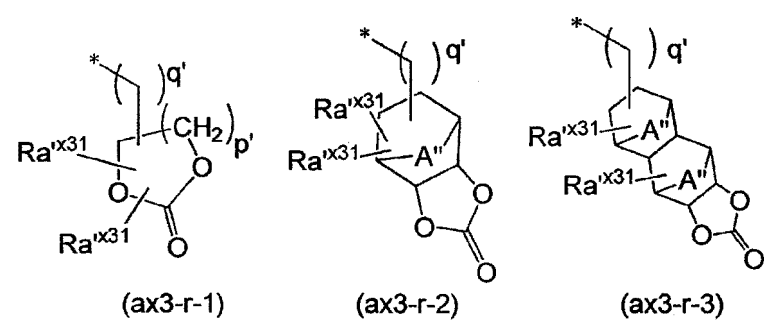


【 0139】 「含碳酸酯之環式基」係指，其環骨架中含有含-O-C(=O)-O-之環(碳酸酯環)的環式基之意。以碳酸酯環為一個環之方式計數，僅為碳酸酯環時，稱為單環式基，再具有其他的環結構時，無論其結構為何，皆稱為多環式基。含碳酸酯之環式基，可為單環式基亦可、多環式基亦可。

含碳酸酯環之環式基，並無特別之限定，而可使用任意之成份。具體而言，例如，下述通式(ax3-r-1)～(ax3-r-3)所各別表示之基等。

【 0140】

【化 3 6】



[式中， Ra'^{x31} 各自獨立為氫原子、烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、-COOR''、-OC(=O)R''、羥烷基或氰基；R''為氫原子、烷基、含內酯之環式基、含碳酸酯

之環式基，或含-SO₂-之環式基。A”為可含有氧原子或硫原子的碳數1~5之伸烷基、氧原子或硫原子；p’為0~3之整數；q’為0或1]。

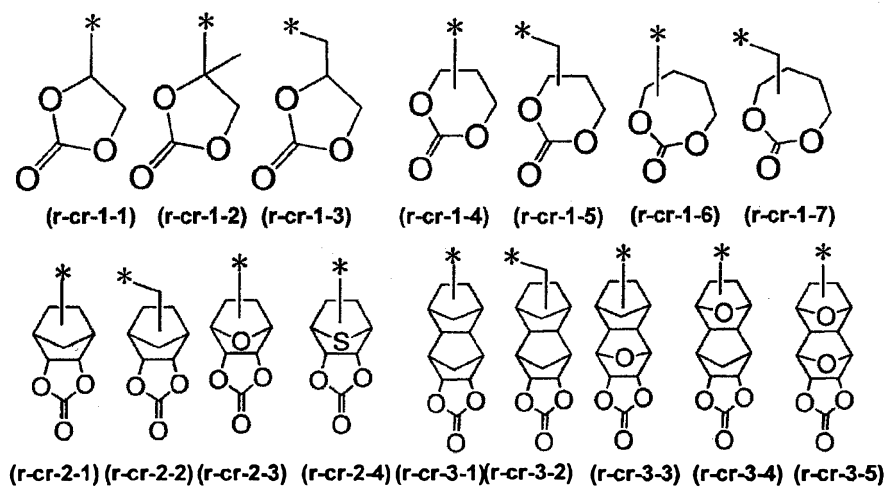
【0141】前述通式(ax3-r-2)~(ax3-r-3)中，A”與前述通式(a2-r-2)、(a2-r-3)、(a2-r-5)中之A”為相同之內容。

Ra’³¹中之烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、-COOR”、-OC(=O)R”、羥烷基，分別與前述通式(a2-r-1)~(a2-r-7)中之Ra’²¹的說明所列舉者為相同之內容等。

下述為通式(ax3-r-1)~(ax3-r-3)所各別表示之基的具體例。

【0142】

【化37】

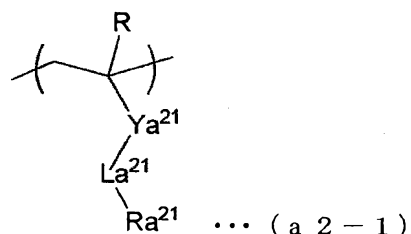


【0143】結構單位(a2)中，又以由α位的碳原子所鍵結的氫原子可被取代基所取代的丙烯酸酯所衍生之結構單位為佳。

該結構單位(a2)之較佳具體例，可列舉如，下述通式(a2-1)所表示之結構單位等。

【0144】

【化38】



[式中，R為氫原子、碳數1～5之烷基或碳數1～5之鹵化烷基；Y^{a²¹}為單鍵或2價之連結基；La^{a²¹}為-O-、-COO-、-CON(R')-、-OCO-、-CONHCO-或-CONHCS-；R'表示氫原子或甲基；其中，La^{a²¹}為-O-時，Y^{a²¹}不為-CO-；Ra^{a²¹}為含內酯之環式基、含-SO₂-之環式基或含碳酸酯之環式基]。

【0145】前述式(a2-1)中，R與前述為相同之內容。

R，以氫原子、碳數1～5之烷基或碳數1～5的氟化烷基為佳，就工業上取得之容易性，以氫原子或甲基為特佳。

【0146】前述式(a2-1)中，Y^{a²¹}的2價之連結基，並未有特別之限定，又以可具有取代基的2價之烴基、含有雜原子的2價之連結基等為較佳之例示。

【0147】Y^{a²¹}中的2價之烴基，例如，與上述式(a1-1)中之V^{a¹}中的2價之烴基的說明中所列舉之基為相同之內容等。Y^{a²¹}中的2價之烴基所具有的取代基，例如，碳數1～5之烷基、烷氧基、鹵素原子、碳數1～5之鹵化烷基、烴基、羰基等。

【0148】 Y^{21} 中，含雜原子的2價之連結基中的較佳例示，例如， $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ (H可被烷基、醯基等的取代基所取代)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、通式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 或 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 所表示之基[式中， Y^{21} 及 Y^{22} 各自獨立為可具有取代基的2價之烴基，O為氧原子； m'' 為0~3之整數]等。

前述含雜原子的2價之連結基為 $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ 時，該H可被烷基、醯基等的取代基所取代。該取代基(烷基、醯基等)中，以碳數為1~10為佳，以1~8為更佳，以1~5為特佳。

通式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 或 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 中， Y^{21} 及 Y^{22} 各自獨立為可具有取代基的2價之烴基。該2價之烴基，可列舉如，與前述2價之連結基的說明中所列舉者(可具有取代基的2價之烴基)為相同之內容。

Y^{21} ，以直鏈狀的脂肪族烴基為佳，以直鏈狀的伸烷基為較佳，以碳數1~5之直鏈狀的伸烷基為更佳，以伸甲基或伸乙基為特佳。

Y^{22} ，以直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基為佳，以伸甲基、伸乙基或烷基伸甲基為較佳。該烷基伸甲基中之烷基，以碳數1~5之直鏈狀的烷基為佳，以碳數1~3之直鏈

狀的烷基為較佳，以甲基為最佳。

式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 所表示之基中， m'' 為 0～3 之整數，又以 0～2 之整數為佳，以 0 或 1 為較佳，以 1 為特佳。即，式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 所表示之基，以式 $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}-$ 所表示之基為特佳。其中，又以式 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ 所表示之基為佳。該式之中， a' 為 1～10 之整數，又以 1～8 之整數為佳，以 1～5 之整數為較佳，以 1 或 2 為更佳，以 1 為最佳。 b' 為 1～10 之整數，又以 1～8 之整數為佳，以 1～5 之整數為較佳，以 1 或 2 為更佳，以 1 為最佳。

【0149】 Ya^{21} ，以單鍵、酯鍵結 $[-C(=O)-O-]$ 、醚鍵結 $(-O-)$ 、直鏈狀或支鏈狀的伸烷基，或該些之組合為佳。

【0150】 前述式 (a2-1) 中， La^{21} 為 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON(R')-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONHCO-$ 或 $-CONHCS-$ 。

R' 表示氫原子或甲基。

其中， La^{21} 為 $-O-$ 時， Ya^{21} 不為 $-CO-$ 。

【0151】 前述式 (a2-1) 中， Ra^{21} 為含內酯之環式基、含 $-SO_2-$ 之環式基或含碳酸酯之環式基。

Ra^{21} 中之含內酯之環式基、含 $-SO_2-$ 之環式基、含碳酸酯之環式基，分別以上述通式 (a2-r-1)～(a2-r-7) 所各別表示之基、通式 (a5-r-1)～(a5-r-4) 所各別表示之基、通式 (ax3-r-1)～(ax3-r-3) 所各別表示之基為較佳之例示。

其中， Ra^{21} 又以含內酯之環式基或含 $-SO_2-$ 之環式基為佳，以前述通式 (a2-r-1)、(a2-r-2)、(a2-r-6) 或 (a5-r-1) 所

各別表示之基為較佳。具體而言，例如，以前述化學式(r-lc-1-1)～(r-lc-1-7)、(r-lc-2-1)～(r-lc-2-18)、(r-lc-6-1)、(r-sl-1-1)、(r-sl-1-18)所各別表示之任一之基為較佳。

【0152】(A1)成份所具有的結構單位(a2)，可為1種亦可、2種以上亦可。

(A1)成份具有結構單位(a2)時，結構單位(a2)之比例，相對於構成該(A1)成份的全結構單位之合計(100莫耳%)，以1～80莫耳%為佳，以3～70莫耳%為較佳，以5～60莫耳%為更佳，以10～50莫耳%為更佳。

結構單位(a2)之比例，於前述較佳範圍之下限值以上時，含有結構單位(a2)時可得到充份之效果，另一方面，於前述較佳範圍之上限值以下時，可取得與其他結構單位之均衡性，而可使各種的微影蝕刻特性及圖型形狀良好。

【0153】

結構單位(a3)：

(A1)成份，除結構單位(a0)以外，可再具有含有含極性基的脂肪族烴基之結構單位(a3)(但，相當於上述結構單位(a0)、結構單位(a1)、結構單位(a2)之任一者除外)。

(A1)成份具有結構單位(a3)時，可提高(A)成份之親水性，且可提高解析性。

【0154】極性基，可列舉如，羥基、氰基、羧基、烷基的氫原子中之一部份被氟原子所取代之羥烷基等，特別是以羥基為佳。

脂肪族烴基，可列舉如，碳數1～10之直鏈狀或支鏈

狀的烴基(較佳為伸烷基)，或環狀的脂肪族烴基(環式基)等。該環式基，可為單環式基亦可、多環式基亦可，例如，可由ArF準分子雷射用阻劑組成物用樹脂中，被多數提案之成份中適當地選擇使用。該環式基以多環式基為佳，以碳數為7～30為較佳。

其中，又以由含有含烴基、氰基、羧基，或烷基的氫原子中之一部份被氟原子所取代之烴烷基的脂肪族多環式基之丙烯酸酯所衍生之結構單位為較佳。該多環式基，可列舉如，由雙環鏈烷、三環鏈烷、四環鏈烷等去除2個以上的氫原子而得之基等。具體而言，例如，由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等的多環鏈烷去除2個以上之氫原子而得之基等。該些的多環式基中，又以由金剛烷去除2個以上之氫原子而得之基、由降莖烷去除2個以上之氫原子而得之基、由四環十二烷去除2個以上之氫原子而得之基，於工業使用上為更佳。

【0155】結構單位(a3)，只要為含有含極性基的脂肪族烴基時，並未有特別之限定，而可使用任意之成份。

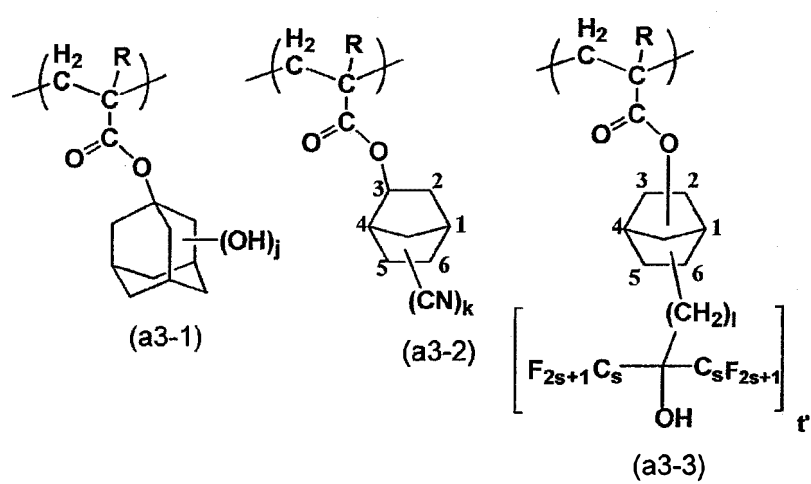
結構單位(a3)，以由 α 位的碳原子所鍵結之氫原子可被取代基所取代的丙烯酸酯所衍生之結構單位，且含有含極性基的脂肪族烴基之結構單位為佳。

結構單位(a3)中，含極性基的脂肪族烴基中的烴基為碳數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烴基時，以由丙烯酸之烴乙酯所衍生之結構單位為佳，該烴基為多環式基時，以下述之式(a3-1)所表示之結構單位、式(a3-2)所表示之結構單

位、式(a3-3)所表示之結構單位為較佳例示。

【 0156】

【化 3 9】



[式中，R與前述為相同之內容；j為1～3之整數；k為1～3之整數；t'為1～3之整數；l為1～5之整數；s為1～3之整數]。

【 0157】 式(a3-1)中，j以1或2為佳，以1為更佳。j為2時，羥基以鍵結於金剛烷基的3位與5位者為佳。j為1時，羥基以鍵結於金剛烷基的3位者為佳。

j以1為佳，羥基以鍵結於金剛烷基的3位者為特佳。

【 0158】 式(a3-2)中，k以1為佳。以氰基鍵結於降莖基的5位或6位者為佳。

【 0159】 式(a3-3)中，t'以1為佳。l以1為佳。s以1為佳。以該些丙烯酸之羧基之末端，鍵結2-降莖基或3-降莖基者為佳。氟化烷醇，以鍵結於降莖基的5或6位者為佳。

【 0160】 (A1)成份所具有的結構單位(a3)，可為1種亦可、2種以上亦可。

(A1)成份具有結構單位(a3)時，結構單位(a3)之比例，相對於構成該(A1)成份的全結構單位之合計(100莫耳%)，以1~50莫耳%為佳，以3~40莫耳%為較佳，以5~30莫耳%為更佳，以10~30莫耳%為特佳。

結構單位(a3)之比例，於較佳下限值以上時，於阻劑圖型形成時，可使解析性更加提高。另一方面，於較佳上限值以下時，可容易取得與其他結構單位之均衡性。

【0161】

結構單位(a4)：

(A1)成份，除結構單位(a0)以外，可再具有含非酸解離性的脂肪族環式基之結構單位(a4)。

(A1)成份具有結構單位(a4)時，可提高所形成的阻劑圖型之乾蝕刻耐性。又，可提高(A)成份之疏水性。疏水性之提高，特別是於溶劑顯影製程時，可期待其可提高解析性、阻劑圖型形狀等。

結構單位(a4)中之「非酸解離性環式基」為，經由曝光而於該阻劑組成物中產生酸之際(例如，經由曝光而產生酸的結構單位或由(B)成份產生酸之際)，即使受到該酸之作用也不會引起解離，而以原狀殘留於該該結構單位中之環式基。

【0162】結構單位(a4)，例如，以含非酸解離性的脂肪族環式基之丙烯酸酯所衍生之結構單位等為佳。該環式基，可使用作為ArF準分子雷射用、KrF準分子雷射用(較佳為ArF準分子雷射用)等的阻劑組成物之樹脂成份使用的

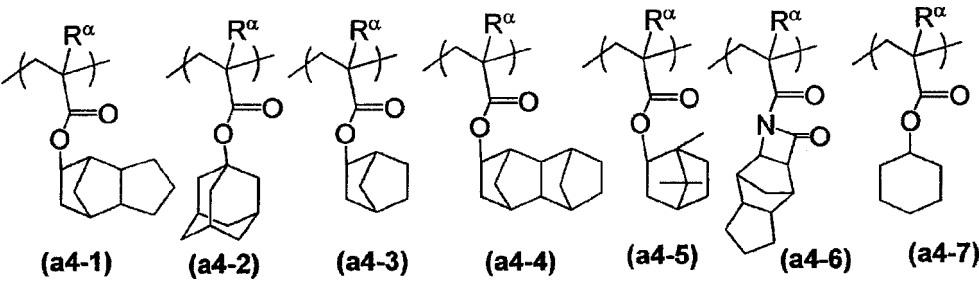
以往公知的多數成份。

該環式基，就工業上取得之容易性等觀點，特別以由三環癸基、金剛烷基、四環十二烷基、異莰基、降莰基所選出之至少1種為佳。該些的多環式基可具有碳數1~5之直鏈狀或支鏈狀的烷基作為取代基。

結構單位(a4)，具體而言，可列舉如，下述通式(a4-1)~(a4-7)所各別表示的結構單位。

【0163】

【化40】



[式中， R^{α} 與前述為相同之內容]。

【0164】(A1)成份所具有的結構單位(a4)，可為1種或2種以上。

(A1)成份具有結構單位(a4)時，結構單位(a4)之比例，相對於構成該(A1)成份的全結構單位之合計(100莫耳%)，以1~40莫耳%為佳，以5~20莫耳%為較佳。

結構單位(a4)之比例，為較佳的下限值以上時，含有結構單位(a4)時，可得到充份的效果，另一方面，於較佳上限值以下時，可容易取得與其他結構單位之均衡性。

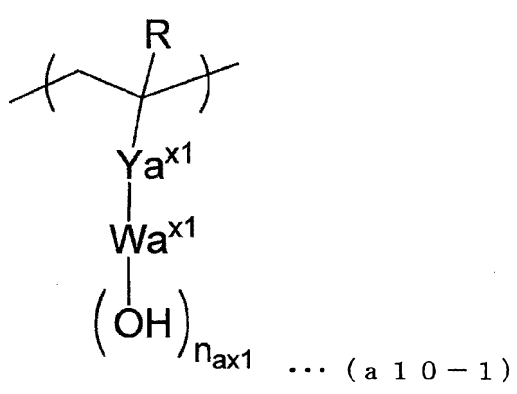
【0165】

結構單位(a10)：

結構單位(a10)為下述通式(a10-1)所表示之結構單位。

【0166】

【化41】



[式中，R為氫原子、碳數1～5之烷基或碳數1～5之鹵化烷基； Y^{ax1} 為單鍵或2價之連結基； W^{ax1} 為 $(n_{ax1}+1)$ 價之芳香族烴基； n_{ax1} 為1以上之整數]。

【0167】前述式(a10-1)中，R為氫原子、碳數1～5之烷基或碳數1～5之鹵化烷基；

R中之碳數1～5之烷基，以碳數1～5之直鏈狀或支鏈狀的烷基為佳，具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基等。

R中之碳數1～5之鹵化烷基，為前述碳數1～5之烷基中的氫原子之一部份或全部被鹵素原子所取代之基。該鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。

R，以氫原子、碳數1～5之烷基或碳數1～5的氟化烷基為佳，就工業上取得之容易性，以氫原子、甲基或三氟甲基為較佳，以氫原子或甲基為更佳，以甲基為特佳。

【0168】前述式(a10-1)中， $Y a^{x1}$ 為單鍵或2價之連結基；

前述化學式中， $Y a^{x1}$ 中的2價之連結基，並未有特別之限定，可列舉如，可具有取代基之2價之烴基、含雜原子的2價之連結基等為較佳之例示等。

【0169】

・可具有取代基之2價之烴基：

$Y a^{x1}$ 為可具有取代基的2價之烴基時，該烴基可為脂肪族烴基亦可、芳香族烴基亦可。

【0170】

・・ $Y a^{x1}$ 中的脂肪族烴基

脂肪族烴基，為不具有芳香族性之烴基之意。該脂肪族烴基，可為飽合者亦可、不飽合者亦可，通常以飽合者為佳。

前述脂肪族烴基，可列舉如，直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基，或結構中含有環的脂肪族烴基等。

【0171】

・・・直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基

該直鏈狀的脂肪族烴基，以碳數為1～10者為佳，以碳數1～6為較佳，以碳數1～4為更佳，以碳數1～3為最佳。

直鏈狀的脂肪族烴基，以直鏈狀的伸烷基為佳，具體而言，例如，伸甲基 $[-\text{CH}_2-]$ 、伸乙基 $[-(\text{CH}_2)_2-]$ 、伸三甲基 $[-(\text{CH}_2)_3-]$ 、伸四甲基 $[-(\text{CH}_2)_4-]$ 、伸五甲基 $[-(\text{CH}_2)_5-]$ 等。

該支鏈狀的脂肪族烴基，以碳數為2～10者為佳，碳數3～6為較佳，以碳數3或4為更佳，以碳數3為最佳。

支鏈狀的脂肪族烴基，以支鏈狀的伸烷基為佳，具體而言，例如， $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等的烷基伸甲基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 等的烷基伸乙基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等的烷基伸三甲基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等的烷基伸四甲基等之烷基伸烷基等。烷基伸烷基中之烷基，以碳數1～5之直鏈狀的烷基為佳。

【0172】前述直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基，可具有取代基亦可、不具有取代基亦可。該取代基，可列舉如，氟原子、氟原子所取代之碳數1～5的氟化烷基、羰基等。

【0173】

．．．結構中含有環的脂肪族烴基

該結構中含有環的脂肪族烴基，可列舉如，環結構中可含有含雜原子的取代基之環狀的脂肪族烴基(由脂肪族烴環去除2個氫原子而得之基)、前述環狀的脂肪族烴基鏈

結於直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基末端之基、前述環狀的脂肪族烴基介於直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基中途之基等。前述直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基，例如，與前述為相同之內容。

環狀的脂肪族烴基，其碳數以3～20為佳，以碳數3～12為較佳。

環狀的脂肪族烴基，可為多環式基亦可、單環式基亦可。單環式之脂環式烴基，以由單環鏈烷去除2個氫原子而得之基為佳。該單環鏈烷，以碳數3～6者為佳，具體而言，可列舉如，環戊烷、環己烷等。多環式之脂環式烴基，以由多環鏈烷去除2個氫原子而得之基為佳，該多環鏈烷以碳數7～12者為佳，具體而言，可列舉如，金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等。

【0174】環狀的脂肪族烴基，可具有取代基亦可、不具有取代基亦可。該取代基，可列舉如，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、羰基等。

作為前述取代基的烷基，以碳數1～5之烷基為佳，以甲基、乙基、丙基、*n*-丁基、*tert*-丁基為較佳。

作為前述取代基的烷氧基，以碳數1～5之烷氧基為佳，以甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、*iso*-丙氧基、*n*-丁氧基、*tert*-丁氧基為較佳，以甲氧基、乙氧基為更佳。

作為前述取代基之鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

作為前述取代基之鹵化烷基，例如，前述烷基的氫原

子之一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基等。

環狀的脂肪族烴基中，構成該環結構的碳原子中之一部份可被含有雜原子的取代基所取代。含有該雜原子的取代基，以 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 為佳。

【0175】

• • $Y a^{x1}$ 中之芳香族烴基

該芳香族烴基為至少具有1個芳香環之烴基。

該芳香環，只要為具有 $4n+2$ 個 π 電子的環狀共軛系時，並未有特別之限定，其可為單環式亦可、多環式亦可。芳香環之碳數以 $5 \sim 30$ 為佳，以碳數 $5 \sim 20$ 為較佳，以碳數 $6 \sim 15$ 為更佳，以碳數 $6 \sim 12$ 為特佳。其中，該碳數為不包含取代基中之碳數者。

芳香環，具體而言，例如，苯、萘、蒽、菲等的芳香族烴環；構成前述芳香族烴環的碳原子中之一部份被雜原子所取代的芳香族雜環等。芳香族雜環中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。芳香族雜環，具體而言，例如，吡啶環、噻吩環等。

芳香族烴基，具體而言，例如，由前述芳香族烴環或芳香族雜環去除2個氫原子而得之基(伸芳基或雜伸芳基)；由含有2個以上的芳香環之芳香族化合物(例如聯苯、萘等)去除2個氫原子而得之基；由前述芳香族烴環或芳香族雜環去除1個氫原子而得之基(芳基或雜芳基)中的1個氫原子被伸烷基取代而得之基(例如，由苄基、苯乙

基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等的芳烷基中之芳基再去除1個氫原子而得之基)等。前述芳基或雜芳基所鍵結的伸烷基之碳數，以1~4為佳，以碳數1~2為較佳，以碳數1為特佳。

【0176】前述芳香族烴基中，該芳香族烴基所具有的氫原子可被取代基所取代。例如，該芳香族烴基中的芳香環所鍵結的氫原子可被取代基所取代。該取代基，例如，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基等。

作為前述取代基的烷基，以碳數1~5之烷基為佳，以甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基為較佳。

作為前述取代基的烷氧基、鹵素原子及鹵化烷基，可列舉如，可取代前述環狀的脂肪族烴基所具有的氫原子之取代基所例示之基。

【0177】

• 含雜原子的2價之連結基：

$Y^{a^{x1}}$ 為含雜原子的2價之連結基時，該連結基中較佳者，可列舉如， $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ (H可被烷基、醯基等的取代基所取代)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $O-$ 、通式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 或 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 所表示之基[式中， Y^{21} 及 Y^{22} 各自獨立為可具有取代基的2價之烴基，O為氧原子； m'' 為0~3之整數]等。

前述含雜原子的2價之連結基為 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-$ 時，該H可被烷基、醯基等的取代基所取代。該取代基(烷基、醯基等)中，以碳數為1~10為佳，以1~8為更佳，以1~5為特佳。

通式 $-\text{Y}^{21}-\text{O}-\text{Y}^{22}-$ 、 $-\text{Y}^{21}-\text{O}-$ 、 $-\text{Y}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Y}^{21}-$ 、 $-\text{[Y}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_{m''}-\text{Y}^{22}-$ 、 $-\text{Y}^{21}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^{22}-$ 或 $-\text{Y}^{21}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{Y}^{22}-$ 中， Y^{21} 及 Y^{22} 各自獨立為可具有取代基的2價之烴基。該2價之烴基，例如與前述 Ya^{x1} 中的2價之連結基的說明所列舉之(可具有取代基的2價之烴基)為相同之內容等。

Y^{21} ，以直鏈狀的脂肪族烴基為佳，以直鏈狀的伸烷基為較佳，以碳數1~5之直鏈狀的伸烷基為更佳，以伸甲基或伸乙基為特佳。

Y^{22} ，以直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基為佳，以伸甲基、伸乙基或烷基伸甲基為較佳。該烷基伸甲基中之烷基，以碳數1~5之直鏈狀的烷基為佳，以碳數1~3之直鏈狀的烷基為較佳，以甲基為最佳。

式 $-\text{[Y}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_{m''}-\text{Y}^{22}-$ 所表示之基中， m'' 為0~3之整數，又以0~2之整數為佳，以0或1為較佳，以1為特佳。即，式 $-\text{[Y}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_{m''}-\text{Y}^{22}-$ 所表示之基，以式 $-\text{Y}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Y}^{22}-$ 所表示之基為特佳。其中，又以式 $-(\text{CH}_2)_{a'}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_{b'}$ 所表示之基為佳。該式之中， a' 為1~10之整數，又以1~8之整數為佳，以1~5之整數為較佳，以1或2為更佳，以1為最佳。 b' 為1~10之整數，又以1~8之

整數為佳，以 1~5 之整數為較佳，以 1 或 2 為更佳，以 1 為最佳。

【0178】上述之中， $Y a^{x1}$ 又以單鍵、酯鍵結 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ 、醚鍵結 $(-O-)$ 、直鏈狀或支鏈狀的伸烷基，或該些之組合為佳，單鍵、酯鍵結 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ 為較佳。

【0179】前述式 (a10-1) 中， $W a^{x1}$ 為 $(n_{ax1}+1)$ 價之芳香族烴基。

$W a^{x1}$ 中之芳香族烴基，例如，由芳香環去除 $(n_{ax1}+1)$ 個氫原子而得之基等。此處之芳香環，只要為具有 $4n+2$ 個 π 電子的環狀共軛系時，並未有特別之限定、其可為單環式或多環式皆可。芳香環之碳數以 5~30 為佳，以碳數 5~20 為較佳，以碳數 6~15 為更佳，以碳數 6~12 為特佳。該芳香環，具體而言，例如，苯、萘、蒽、菲等的芳香族烴環；構成前述芳香族烴環的碳原子中之一部份被雜原子所取代的芳香族雜環等。芳香族雜環中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。芳香族雜環，具體而言，例如，吡啶環、噻吩環等。

又， $W a^{x1}$ 中之芳香族烴基，又例如，由含有 2 個以上的芳香環之芳香族化合物(例如聯苯、萘等)去除 $(n_{ax1}+1)$ 個氫原子而得之基等。

上述之中， $W a^{x1}$ 又以由苯、萘、蒽或聯苯去除 $(n_{ax1}+1)$ 個氫原子而得之基為佳，以由苯或萘去除 $(n_{ax1}+1)$ 個氫原子而得之基為較佳，以由苯去除 $(n_{ax1}+1)$ 個氫原子

而得之基為更佳。

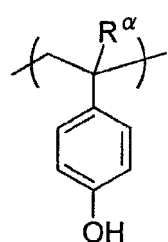
【0180】前述式(a10-1)中， n_{ax1} 為1以上之整數，以1～10之整數為佳，以1～5之整數為較佳，以1、2或3為更佳，以1或2為特佳。

【0181】以下為前述式(a10-1)所表示之結構單位(a10)之具體例示。

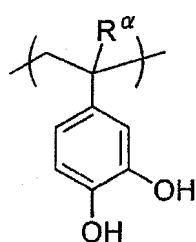
以下各式中， R^α 表示氫原子、甲基或三氟甲基。

【0182】

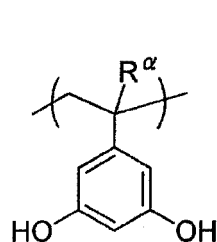
【化4 2】



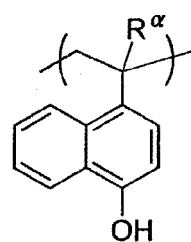
(a10-1-11)



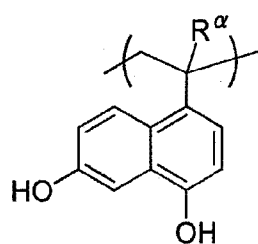
(a10-1-12)



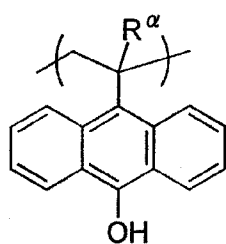
(a10-1-13)



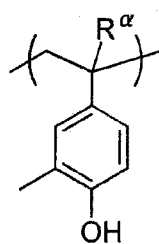
(a10-1-14)



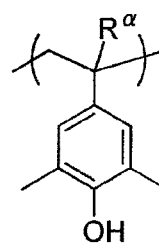
(a10-1-15)



(a10-1-16)



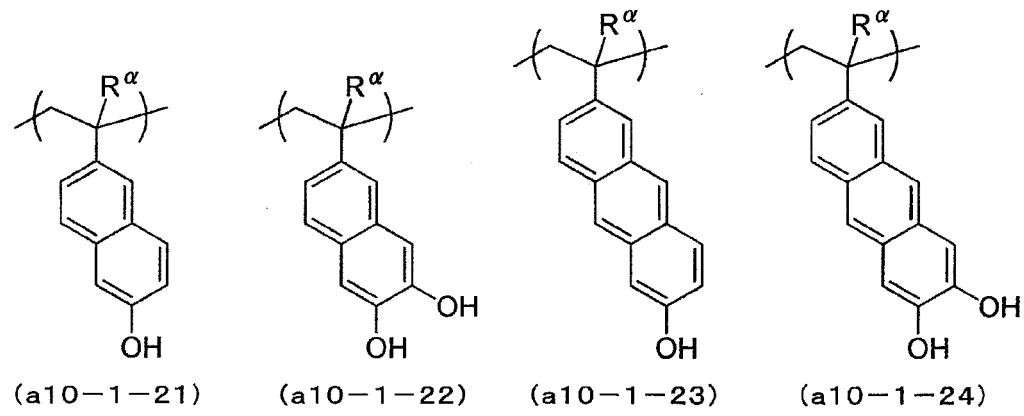
(a10-1-17)



(a10-1-18)

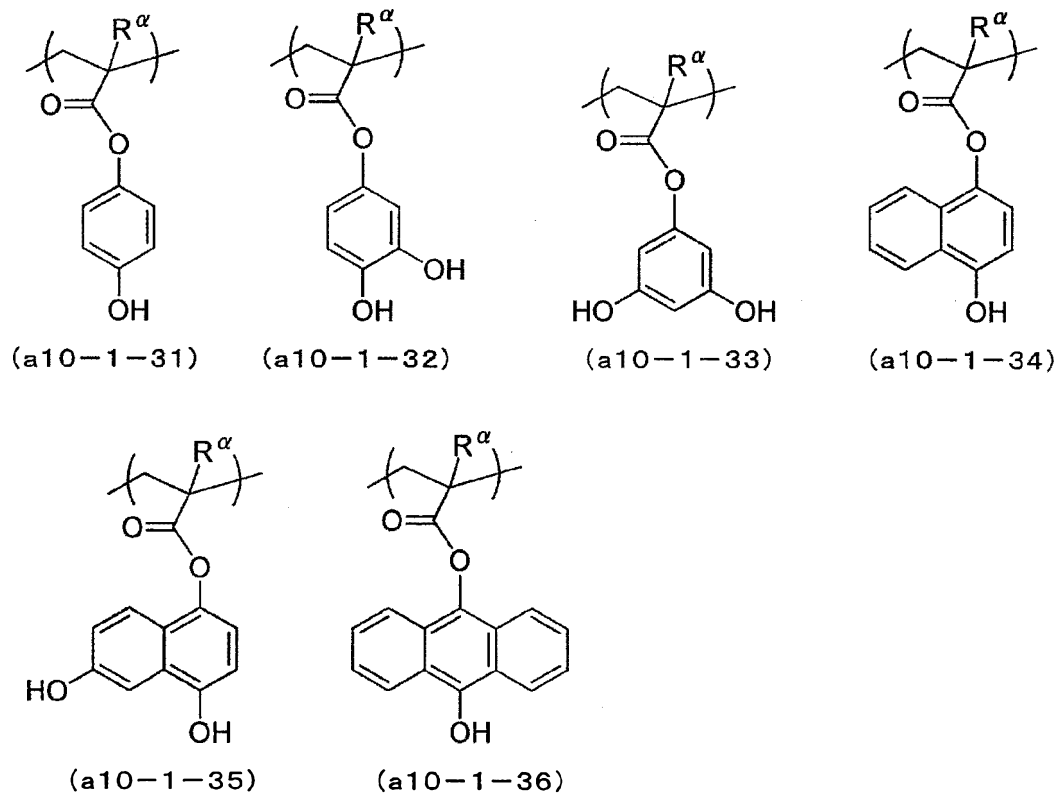
【0183】

【化 4 3】



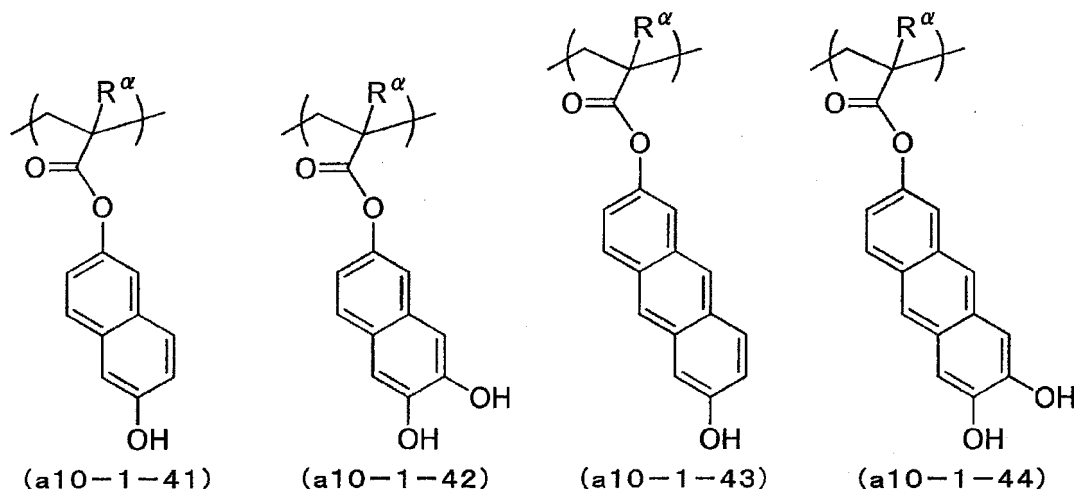
【 0184】

【化 4 4】



【 0185】

【化45】



【0186】(A1)成份所具有的結構單位(a10)，可為1種亦可、2種以上亦可。

(A1)成份具有結構單位(a10)時，(A1)成份中之結構單位(a10)之比例，相對於構成(A1)成份的全結構單位之合計(100莫耳%)，以20~80莫耳%為佳，以20~70莫耳%為較佳，以25~60莫耳%為更佳，以30~50莫耳%為特佳。

結構單位(a10)之比例於下限值以上時，可使感度更容易提高。另一方面，為上限值以下時，可容易取得與其他結構單位之均衡性。

【0187】苯乙烯或其衍生物所衍生之結構單位(結構單位(st))：

「苯乙烯」，為包含苯乙烯及苯乙烯的 α 位之氫原子被烷基、鹵化烷基等的取代基所取代者之概念。此處作為取代基之烷基，例如，碳數1~5之烷基等，作為該取代基之鹵化烷基，例如，碳數1~5之鹵化烷基等。

「苯乙烯衍生物」係指， α 位的氫原子可被取代基所

取代的苯乙烯之苯環上鍵結取代基者等。

又， α 位(α 位的碳原子)，於無特別限定下，係指苯環所鍵結的碳原子之意。

「苯乙烯所衍生之結構單位」、「苯乙烯衍生物所衍生之結構單位」係指，苯乙烯或苯乙烯衍生物的乙烯性雙鍵經開裂而構成的結構單位之意。

(A1)成份所具有的結構單位(st)，可為1種或2種以上。

(A1)成份具有結構單位(st)時，結構單位(st)之比例，相對於構成該(A1)成份的全結構單位之合計(100莫耳%)，以1~30莫耳%為佳，以3~20莫耳%為較佳。

【0188】本實施形態的阻劑組成物中，(A1)成份之樹脂成份，為含有具有結構單位(a0)之聚合物(以下，該聚合物亦稱為「(A1-1)成份」)者，該聚合物可單獨使用1種亦可、將2種以上合併使用亦可。

(A1-1)成份，較佳為，例如，由含有具有由結構單位(a0)與結構單位(a2)與必要時添加的其他結構單位而得之共聚物者等。該(A1-1)成份，又以由結構單位(a0)與結構單位(a2)之重複結構所構成之共聚物、由結構單位(a0)與結構單位(a2)與結構單位(a3)之重複結構所構成之共聚物為較佳之例示。

又，(A1-1)成份，較佳為，例如，含有具有由結構單位(a0)與結構單位(a10)與必要時添加的其他結構單位而得之共聚物者等。該(A1-1)成份，又以由結構單位(a0)與結

構單位(a10)之重複結構所構成之共聚物為較佳之例示。

【0189】

«(A2)成份»

本實施形態的阻劑組成物中，(A)成份，可併用不相當於前述(A1)成份的經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的基材成份(以下，亦稱為「(A2)成份」)。

(A2)成份，並未有特別之限定，其可由作為化學增幅型阻劑組成物用基材成份的以往已知的多數成份中，適當地選擇使用。

(A2)成份，可單獨使用1種高分子化合物或低分子化合物，或將2種以上組合使用。

【0190】 (A)成份中的(A1)成份之比例，相對於(A)成份之總質量，以50質量%以上為較佳，以75質量%以上為較佳，以90質量%以上為更佳，亦可為100質量%。

該(A1)成份之比例，於前述較佳範圍之下限值以上時，可容易形成高感度化，或具有優良的解析性、低粗糙度等各種微影蝕刻特性之阻劑圖型。

【0191】 本實施形態的阻劑組成物中，(A)成份之含量，可配合所欲形成的阻劑膜厚度等作適當的調整。

【0192】

<其他成份>

本實施形態的阻劑組成物中，除上述(A)成份以外，可再具有該(A)成份以外的其他成份。其他成份，例如以下所示之(B)成份、(D)成份、(E)成份、(F)成份、(S)成份

等。

【0193】

《酸產生劑成份(B)》

本實施形態的阻劑組成物中，(A)成份以外，可再含有酸產生劑成份(以下，亦稱為「(B)成份」)。

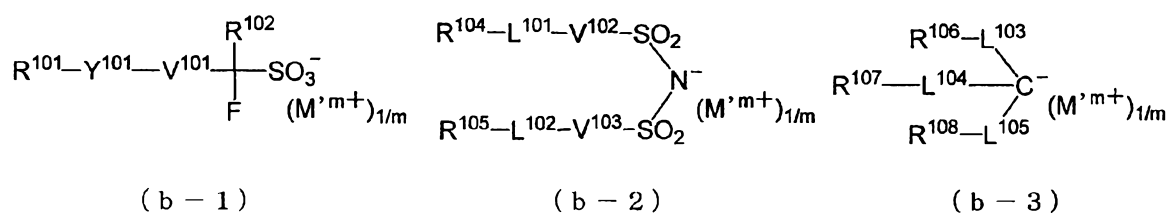
(B)成份，並未有特別之限定，其可使用目前為止被提案作為化學增幅型阻劑用之酸產生劑的成份。

該些酸產生劑，可列舉如，銹鹽或銻鹽等之鎘鹽系酸產生劑、肟磺酸酯系酸產生劑；雙烷基或雙芳基磺醯基重氮甲烷類、聚(雙磺醯基)重氮甲烷類等之重氮甲烷系酸產生劑；硝基苄基磺酸酯系酸產生劑、亞胺磺酸酯系酸產生劑、二磺系酸產生劑等多種的成份。其中，又以使用鎘鹽系酸產生劑為佳。

【0194】鎘鹽系酸產生劑，例如，可使用下述通式(b-1)所表示之化合物(以下，亦稱為「(b-1)成份」)、通式(b-2)所表示之化合物(以下，亦稱為「(b-2)成份」)或通式(b-3)所表示之化合物(以下，亦稱為「(b-3)成份」)。

【0195】

【化46】



[式中， R^{101} 、 $\text{R}^{104} \sim \text{R}^{108}$ ，各自獨立為可具有取代基

之環式基、可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基鏈狀的烯基； R^{104} 、 R^{105} ，可相互鍵結形成環。

R^{102} 為氟原子或碳數1～5的氟化烷基。 Y^{101} 為單鍵或含有氧原子的2價之連結基； $V^{101} \sim V^{103}$ 各自獨立為單鍵、伸烷基或氟化伸烷基； $L^{101} \sim L^{102}$ 各自獨立為單鍵或氧原子； $L^{103} \sim L^{105}$ 各自獨立為單鍵、-CO-或-SO₂-； m 為1以上之整數， M'^{m+} 為 m 價之鎘陽離子]。

【0196】

{陰離子部}

• (b-1)成份之陰離子部

式(b-1)中， R^{101} 為可具有取代基之環式基、可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基鏈狀的烯基。

【0197】可具有取代基之環式基：

該環式基，以環狀的烴基為佳，該環狀的烴基，可為芳香族烴基亦可、脂肪族烴基亦可。脂肪族烴基，為不具有芳香族性之烴基之意。又，脂肪族烴基，可為飽合者亦可、不飽合者亦可，通常以飽合者為佳。

【0198】 R^{101} 中之芳香族烴基，為具有芳香環之烴基。該芳香族烴基之碳數以3～30為佳，以碳數5～30為較佳，以碳數5～20為更佳，以碳數6～15為特佳，以碳數6～10為最佳。其中，該碳數為不包含取代基中之碳數者。

R^{101} 中之芳香族烴基所具有的芳香環，具體而言，例如，苯、萸、萘、蒽、菲、聯苯，或構成該些芳香環的碳原子中之一部份被雜原子所取代的芳香族雜環等。芳香族

雜環中之雜原子，例如，氧原子、硫原子、氮原子等。

R^{101} 中之芳香族烴基，具體而言，例如，由前述芳香環去除1個氫原子而得之基(芳基：例如苯基、萘基等)、前述芳香環中的1個氫原子被伸烷基所取代之基(例如苄基、苯乙基、1-萘甲基、2-萘甲基、1-萘乙基、2-萘乙基等的芳烷基等)等。前述伸烷基(芳烷基中的烷鏈)之碳數，以1~4為佳，以碳數1~2為較佳，以碳數1為特佳。

【0199】 R^{101} 中之環狀的脂肪族烴基，可列舉如，結構中含有環的脂肪族烴基等。

該結構中含有環的脂肪族烴基，可列舉如，脂環式烴基(由脂肪族烴環去除1個氫原子而得之基)、脂環式烴基鍵結於直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基末端之基、脂環式烴基介於直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基中途之基等。

前述脂環式烴基，其碳數以3~20為佳，以3~12為較佳。

前述脂環式烴基，可為多環式基亦可、單環式基亦可。單環式之脂環式烴基，以由單環鏈烷去除1個以上的氫原子而得之基為佳。該單環鏈烷，以碳數3~6者為佳，具體而言，可列舉如，環戊烷、環己烷等。多環式之脂環式烴基，以由多環鏈烷去除1個以上的氫原子而得之基為佳，該多環鏈烷，以碳數7~30者為佳。其中，該多環鏈烷，又以具有金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等的交聯環系的多環式骨架之多環鏈烷；具有具膽固醇骨架的環式基等的縮合環系的多環式骨架之多環鏈烷

為較佳。

【0200】其中， R^{101} 中之環狀的脂肪族烴基，又以由單環鏈烷或多環鏈烷去除1個以上的氫原子而得之基為佳，以由多環鏈烷去除1個以上的氫原子而得之基為較佳，以金剛烷基、降莖基為特佳，以金剛烷基為最佳。

【0201】可鍵結於脂環式烴基之直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基，以碳數為1～10者為佳，以碳數1～6為較佳，以碳數1～4為更佳，以碳數1～3為特佳。

直鏈狀的脂肪族烴基，以直鏈狀的伸烷基為佳，具體而言，例如，伸甲基 $[-CH_2-]$ 、伸乙基 $[-(CH_2)_2-]$ 、伸三甲基 $[-(CH_2)_3-]$ 、伸四甲基 $[-(CH_2)_4-]$ 、伸五甲基 $[-(CH_2)_5-]$ 等。

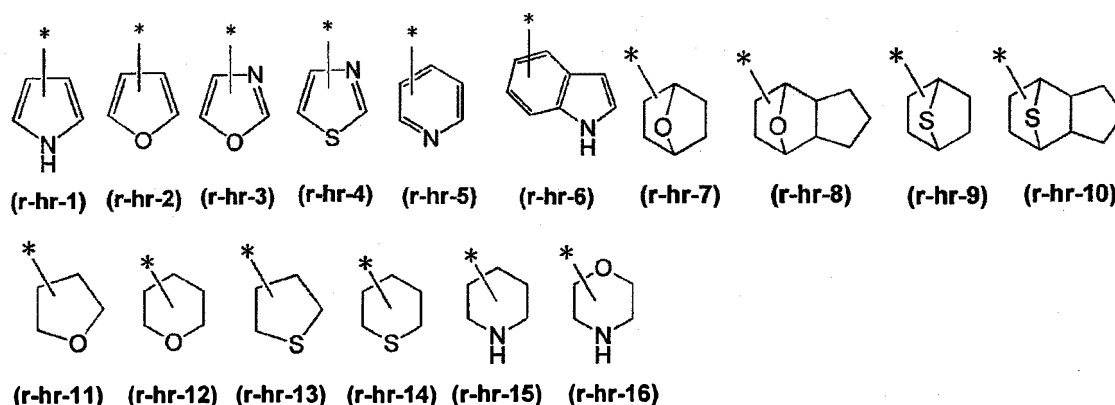
支鏈狀的脂肪族烴基，以支鏈狀的伸烷基為佳，具體而言，例如， $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等的烷基伸甲基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 等的烷基伸乙基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等的烷基伸三甲基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等的烷基伸四甲基等之烷基伸烷基等。烷基伸烷基中之烷基，以碳數1～5之直鏈狀的烷基為佳。

【0202】又， R^{101} 中之環狀的烴基，可含有雜環等的雜原子。具體而言，例如，前述通式 $(a2-r-1) \sim (a2-r-7)$ 所

各別表示的含內酯之環式基、前述通式(a5-r-1)~(a5-r-4)所各別表示的含-SO₂-之環式基、其他下述化學式(r-hr-1)~(r-hr-16)所各別表示的雜環式基等。

【0203】

【化47】



【0204】R¹⁰¹的環式基中之取代基，例如，烷基、烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、羰基、硝基等。

作為取代基的烷基，以碳數1~5之烷基為佳，以甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基為最佳。

作為取代基的烷氧基，以碳數1~5之烷氧基為佳，以甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、iso-丙氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基為較佳，以甲氧基、乙氧基為最佳。

作為取代基之鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

作為取代基之鹵化烷基，例如，碳數1~5之烷基，例如甲基、乙基、丙基、n-丁基、tert-丁基等的氫原子之一部份或全部被前述鹵素原子所取代之基等。

作為取代基之羰基，例如，取代構成環狀的羥基之伸

甲基(-CH₂-)之基。

【0205】可具有取代基鏈狀的烷基：

R¹⁰¹之鏈狀的烷基，可為直鏈狀或支鏈狀中任一者。

直鏈狀的烷基，以碳數為1～20為佳，以碳數1～15為較佳，以碳數1～10為最佳。具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、三癸基、異十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、異十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基等。

支鏈狀的烷基，其碳數以3～20為佳，以碳數3～15為較佳，以碳數3～10為最佳。具體而言，例如，1-甲基乙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基等。

【0206】可具有取代基鏈狀的烯基：

R¹⁰¹之鏈狀的烯基，可為直鏈狀或支鏈狀之任一者皆可，又以碳數為2～10為佳，碳數2～5為較佳，以碳數2～4為更佳，以碳數3為特佳。直鏈狀的烯基，例如，乙烯基、丙烯基(烯丙基)、丁炔基等。支鏈狀的烯基，例如，1-甲基乙烯基、2-甲基乙烯基、1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基等。

鏈狀的烯基，於上述之中，又以直鏈狀的烯基為佳，以乙烯基、丙烯基為較佳，以乙炔基為特佳。

【0207】 R^{101} 之鏈狀的烷基或烯基中之取代基，例如，烷氧基、鹵素原子、鹵化烷基、羥基、羰基、硝基、胺基、上述 R^{101} 中之環式基等。

【0208】其中， R^{101} 又以可具有取代基之環式基為佳，以可具有取代基環狀的烴基為較佳。更具體而言，例如，苯基、萘基、由多環鏈烷去除1個以上的氫原子而得之基；前述通式(a2-r-1)~(a2-r-7)所各別表示的含內酯之環式基；前述通式(a5-r-1)~(a5-r-4)所各別表示的含-SO₂-之環式基等為佳。

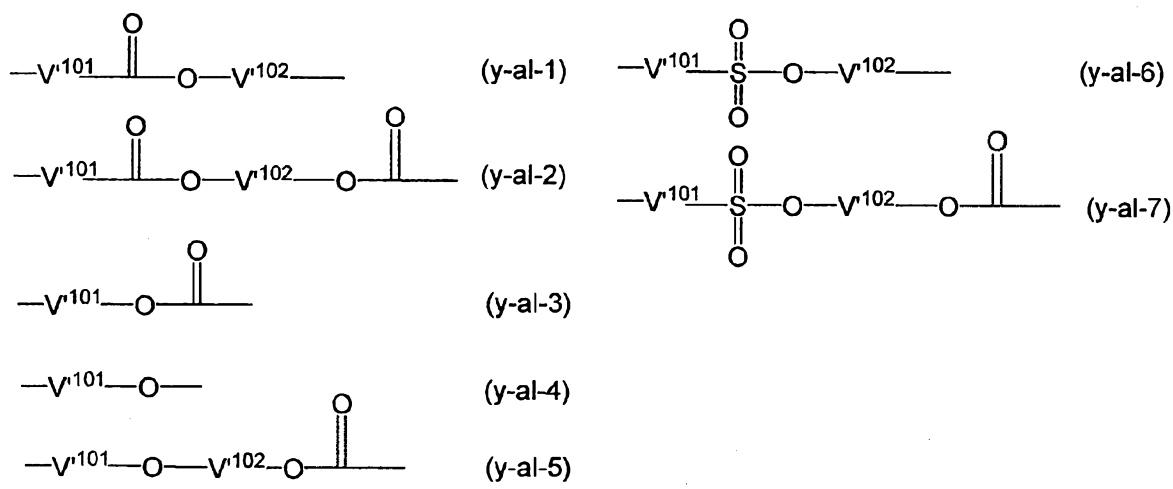
【0209】式(b-1)中， Y^{101} 為單鍵或含有氧原子的2價之連結基。

Y^{101} 為含有氧原子的2價之連結基時，該 Y^{101} 亦可含有氧原子以外的原子。氧原子以外的原子，例如，碳原子、氫原子、硫原子、氮原子等。

含有氧原子的2價之連結基，例如，氧原子(醚鍵結：-O-)、酯鍵結(-C(=O)-O-)、氧羰基(-O-C(=O)-)、醯胺鍵結(-C(=O)-NH-)、羰基(-C(=O)-)、碳酸酯鍵結(-O-C(=O)-O-)等的非烴系含有氧原子的連結基；該非烴系含有氧原子的連結基與伸烷基之組合等。該組合中，可再連結磺醯基(-SO₂-)。該含有氧原子的2價之連結基，例如下述通式(y-al-1)~(y-al-7)所各別表示的連結基等。

【0210】

【化 4 8】



-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂- 等的烷基伸四甲基；伸五甲基 [-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-] 等。

又，V^{'101}或V^{'102}中，前述伸烷基中的一部份之伸甲基，可被碳數5～10的2價之脂肪族環式基所取代。該脂肪族環式基，以由前述式(b-1)中之R¹⁰¹中的環狀脂肪族烴基(單環式之脂環式烴基、多環式之脂環式烴基)再去除1個氫原子而得的2價之基為佳，又以伸環己基、1,5-伸金剛烷基或2,6-伸金剛烷基為較佳。

【0213】Y¹⁰¹，以含酯鍵結的2價之連結基，或含醚鍵結的2價之連結基為佳，以上述式(y-al-1)～(y-al-5)所各別表示的連結基為較佳。

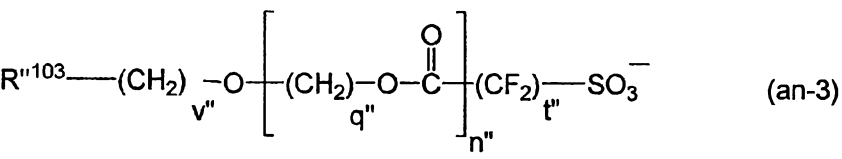
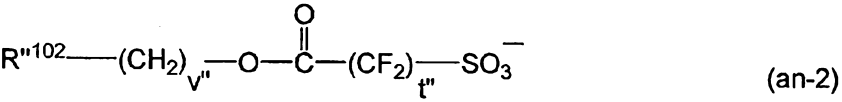
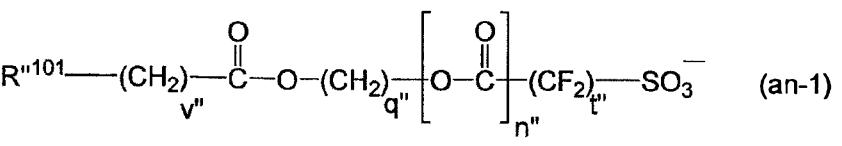
【0214】式(b-1)中，V¹⁰¹為單鍵、伸烷基或氟化伸烷基；V¹⁰¹中之伸烷基、氟化伸烷基，其碳數以1～4者為佳；V¹⁰¹中之氟化伸烷基，可列舉如，V¹⁰¹中之伸烷基的氫原子之一部份或全部被氟原子所取代之基等。其中，V¹⁰¹又以單鍵，或碳數1～4的氟化伸烷基為佳。

【0215】式(b-1)中，R¹⁰²為氟原子或碳數1～5的氟化烷基；R¹⁰²以氟原子或碳數1～5之全氟烷基為佳，以氟原子為較佳。

【0216】(b-1)成份之陰離子部的具體例，例如，Y¹⁰¹為單鍵時，可列舉如，三氟甲烷磺酸酯陰離子或全氟丁烷磺酸酯陰離子等的氟化烷基磺酸酯陰離子等；Y¹⁰¹為含有氧原子的2價之連結基時，可列舉如，下述式(an-1)～(an-3)中任一者所表示之陰離子等。

【 0217】

【化 4 9】



[式中，R^{''101}為可具有取代基之脂肪族環式基、前述式(r-hr-1)~(r-hr-6)所各別表示之基，或可具有取代基鏈狀的烷基；R^{''102}為可具有取代基之脂肪族環式基、前述通式(a2-r-1)~(a2-r-7)所各別表示的含內酯之環式基，或前述通式(a5-r-1)~(a5-r-4)所各別表示的含-SO₂-之環式基；R^{''103}為可具有取代基之芳香族環式基、可具有取代基之脂肪族環式基，或可具有取代基鏈狀的烯基；v^{''}為各自獨立的0~3之整數；q^{''}為各自獨立的1~20之整數；t^{''}為1~3之整數；n^{''}為0或1]。

【 0218】R^{''101}、R^{''102}及R^{''103}的可具有取代基之脂肪族環式基，前述R¹⁰¹中被列舉作為環狀的脂肪族烴基之基為佳。前述取代基，與可取代R¹⁰¹中的環狀脂肪族烴基的取代基為相同之內容等。

【 0219】R^{''103}中的可具有取代基之芳香族環式基，以前述R¹⁰¹中的環狀烴基中之芳香族烴基所例示之基為佳。前述取代基，與可取代R¹⁰¹中的該芳香族烴基之取代基為

相同之內容等。

【0220】 R^{101} 中的可具有取代基鏈狀的烷基，以前述 R^{101} 中的鏈狀烷基所例示之基為佳； R^{103} 中的可具有取代基鏈狀烯基，以前述 R^{101} 中被列舉作為鏈狀烯基之基為佳。

【0221】

• (b-2)成份之陰離子部

式(b-2)中， R^{104} 、 R^{105} 各自獨立為可具有取代基之環式基、可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基鏈狀的烯基，其分別與式(b-1)中之 R^{101} 為相同之內容等。其中， R^{104} 、 R^{105} ，可相互鍵結形成環。

R^{104} 、 R^{105} ，以可具有取代基鏈狀的烷基為佳，以直鏈狀或支鏈狀的烷基，或直鏈狀或支鏈狀的氟化烷基為較佳。

該鏈狀的烷基之碳數，以1~10為佳，較佳為碳數1~7，更佳為碳數1~3； R^{104} 、 R^{105} 之鏈狀烷基之碳數，於上述碳數範圍內時，就對阻劑用溶劑亦具有良好溶解性等的理由，以越小越好。又， R^{104} 、 R^{105} 之鏈狀烷基中，被氟原子取代的氫原子之數越多時，其酸的強度越強，又，可提高對200nm以下的高能量光或電子線之透明性，而為較佳。

前述鏈狀的烷基中的氟原子之比例，即氟化率，較佳為70~100%，更佳為90~100%，最佳為全部的氫原子被氟原子所取代的全氟烷基。

式 (b-2) 中， V^{102} 、 V^{103} 各自獨立為單鍵、伸烷基，或氟化伸烷基，其分別與式 (b-1) 中之 V^{101} 為相同之內容等。

式 (b-2) 中， L^{101} 、 L^{102} ，各自獨立為單鍵或氧原子。

【0222】

• (b-3) 成份之陰離子部

式 (b-3) 中， $R^{106} \sim R^{108}$ 各自獨立為可具有取代基之環式基、可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基鏈狀的烯基，其分別與式 (b-1) 中之 R^{101} 為相同之內容等。

$L^{103} \sim L^{105}$ 各自獨立為單鍵、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ 。

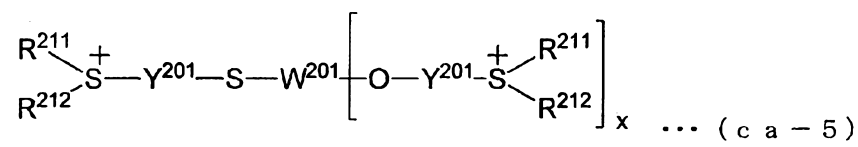
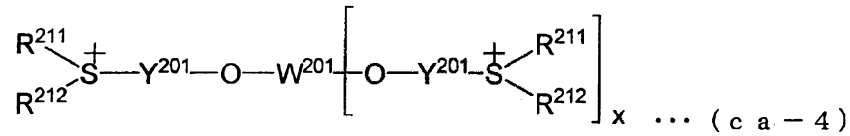
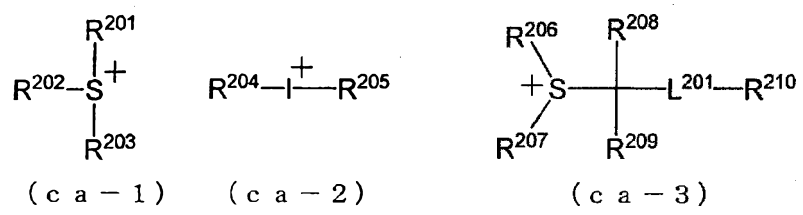
【0223】

{陽離子部}

式 (b-1)、(b-2) 及 (b-3) 中， m 為 1 以上之整數， M'^{m+} 為 m 價之鎘陽離子，又以銦陽離子、鋇陽離子為較佳之例示，以下述通式 (ca-1) ~ (ca-5) 所各別表示的有機陽離子為特佳。

【0224】

【化 5 0】



[式中， $R^{201} \sim R^{207}$ ，及 $R^{211} \sim R^{212}$ ，各自獨立表示可具有取代基之芳基、烷基或烯基； $R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ ，可互相鍵結並與式中之硫原子共同形成環； $R^{208} \sim R^{209}$ 各自獨立表示氫原子或碳數1~5之烷基； R^{210} 為可具有取代基之芳基、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烯基，或可具有取代基之含-SO₂-之環式基； L^{201} 表示-C(=O)-或-C(=O)-O-； Y^{201} 各自獨立表示伸芳基、伸烷基或伸烯基；x為1或2； W^{201} 表示(x+1)價之連結基]。

【0225】 $R^{201} \sim R^{207}$ ，及 $R^{211} \sim R^{212}$ 中之芳基，例如，碳數6~20之無取代的芳基等，又以苯基、萘基為佳。

$R^{201} \sim R^{207}$ ，及 $R^{211} \sim R^{212}$ 中之烷基，以鏈狀或環狀的烷基，且碳數為1~30者為佳。

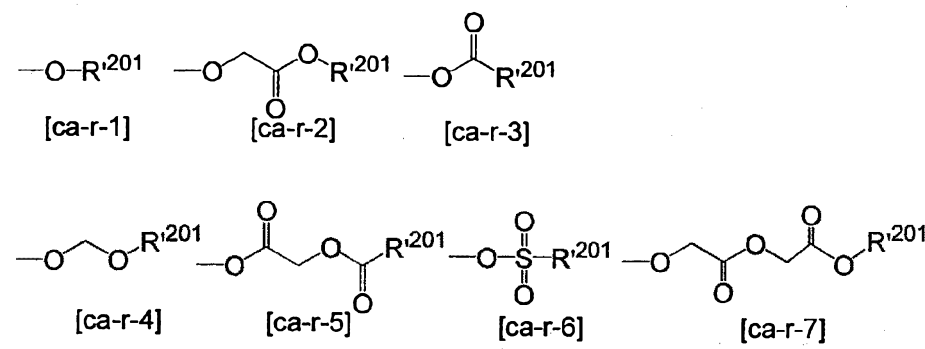
$R^{201} \sim R^{207}$ ，及 $R^{211} \sim R^{212}$ 中之烯基，以碳數為2~10者為佳。

$R^{201} \sim R^{207}$ ，及 $R^{210} \sim R^{212}$ 所具有的取代基，例如，烷

基、鹵素原子、鹵化烷基、羰基、氰基、胺基、芳基、下述式 (ca-r-1)~(ca-r-7) 所各別表示之基等。

【 0226 】

【化 5 1】



[式中， R^{201} 各自獨立為氫原子、可具有取代基之環式基、可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基鏈狀的烯基]。

【 0227 】 R^{201} 之可具有取代基之環式基、可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基鏈狀的烯基，係為除與前述之式 (b-1) 中之 R^{101} 為相同之內容等以外，也可具有取代基之環式基或可具有取代基之鏈狀的烷基，又也可例如與上述之式 (a1-r-2) 所表示之酸解離性基為相同之內容。

【 0228 】 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{206} \sim \text{R}^{207}$ 、 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ ，為相互鍵結並與式中的硫原子共同形成環時，其可介由硫原子、氧原子、氮原子等的雜原子，或羰基、 —SO— 、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 $\text{—SO}_3\text{—}$ 、 —COO— 、 —CONH— 或 $\text{—N(R}_N\text{)—}$ (該 R_N 為碳數 1~5 之烷基) 等的官能基進行鍵結。所形成之環，於式中之硫原子包含於該環骨架而得的 1 個環時，包含硫原子，以 3~10 員環為佳，以 5~7 員環為特佳。所形成之環的具體例，例如，

噻吩環、噻唑環、苯併噻吩環、噻蒾環、苯併噻吩環、二苯併噻吩環、9H-硫蒾環、噻噸酮環、噻蒾環、啡噁噻環、四氫噻吩鎗環、四氫硫代吡喃鎗環等。

【0229】 $R^{208} \sim R^{209}$ 各自獨立表示氫原子或碳數1~5之烷基；又以氫原子或碳數1~3的烷基為佳，為烷基之情形，其可相互鍵結形成環。

【0230】 R^{210} 為可具有取代基之芳基、可具有取代基之烷基、可具有取代基之烯基，或可具有取代基之含-SO₂-之環式基。

R^{210} 中之芳基，例如，碳數6~20之無取代的芳基等，又以苯基、萘基為佳。

R^{210} 中之烷基，以鏈狀或環狀的烷基，且碳數為1~30者為佳。

R^{210} 中之烯基，以碳數為2~10者為佳。

R^{210} 中，可具有取代基之含-SO₂-之環式基，例如，與前述通式(a5-r-1)~(a5-r-4)所各別表示的含-SO₂-之環式基為相同之內容等，其中，又以「含-SO₂-之多環式基」為佳，以通式(a5-r-1)所表示之基為較佳。

【0231】前述之式(ca-4)、式(ca-5)中， Y^{201} 各自獨立表示伸芳基、伸烷基或伸烯基。

Y^{201} 中之伸芳基，例如，由前述之式(b-1)中之 R^{101} 中之芳香族烴基所例示的芳基中去除1個氫原子而得之基等。

Y^{201} 中之伸烷基、伸烯基，例如，由前述之式(b-1)中

之 R^{101} 中之鏈狀的烷基、鏈狀的烯基所例示之基中去除 1 個氫原子而得之基等。

【0232】前述之式 (ca-4)、式 (ca-5) 中， x 為 1 或 2。

W^{201} 為 $(x+1)$ 價，即 2 價或 3 價之連結基。

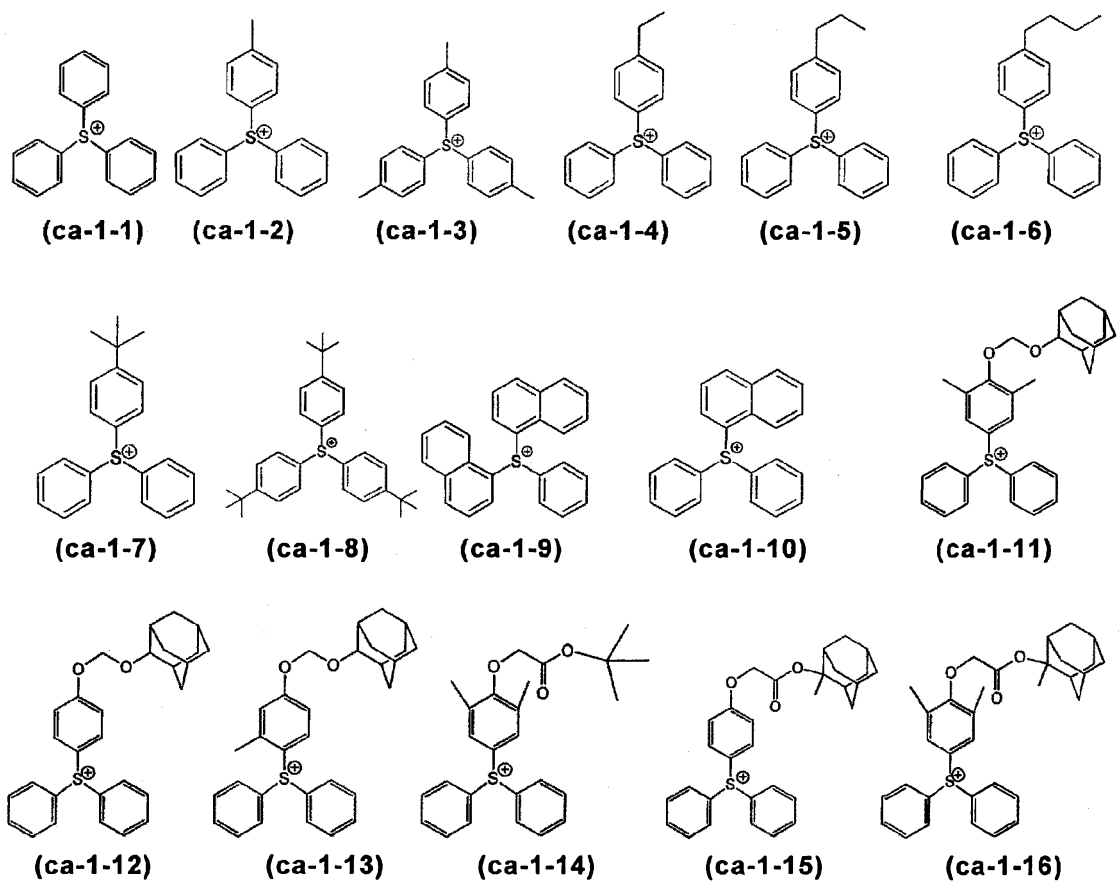
W^{201} 中的 2 價之連結基，以可具有取代基的 2 價之烴基為佳，可列舉如，與上述之通式 (a2-1) 中之 Ya^{21} 為相同內容的可具有取代基的 2 價之烴基。 W^{201} 中的 2 價之連結基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者皆可，又以環狀為佳。其中，又以伸芳基的兩端組合 2 個羰基而得之基為佳。伸芳基，可列舉如，伸苯基、伸萘基等，又以伸苯基為特佳。

W^{201} 中的 3 價之連結基，可列舉如，由前述 W^{201} 中的 2 價之連結基去無 1 個氫原子而得之基、前述 2 價之連結基再鍵結前述 2 價之連結基而得之基等。 W^{201} 中的 3 價之連結基，以伸芳基鍵結 2 個羰基而得之基為佳。

【0233】前述式 (ca-1) 所表示之較佳陽離子，具體而言，例如，下述式 (ca-1-1) ~ (ca-1-72) 所各別表示的陽離子等。

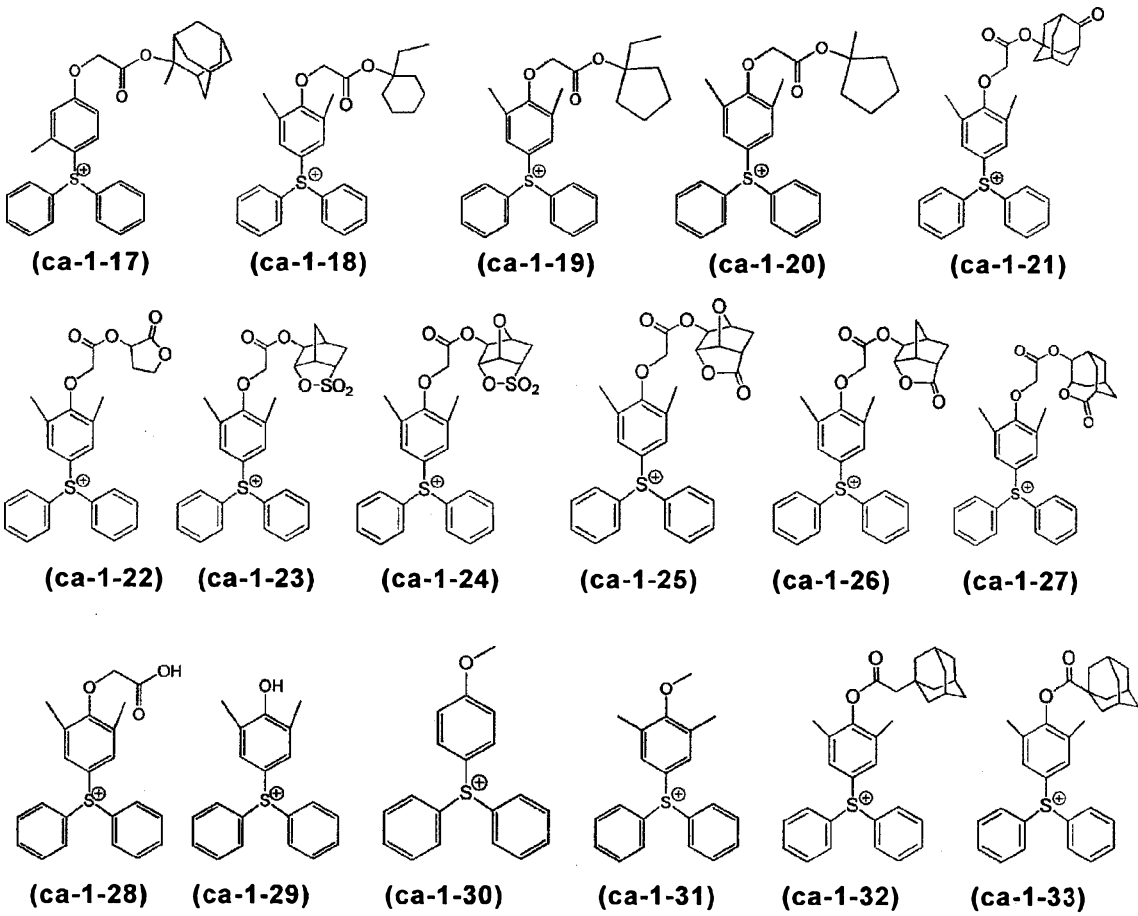
【0234】

【化 5 2】



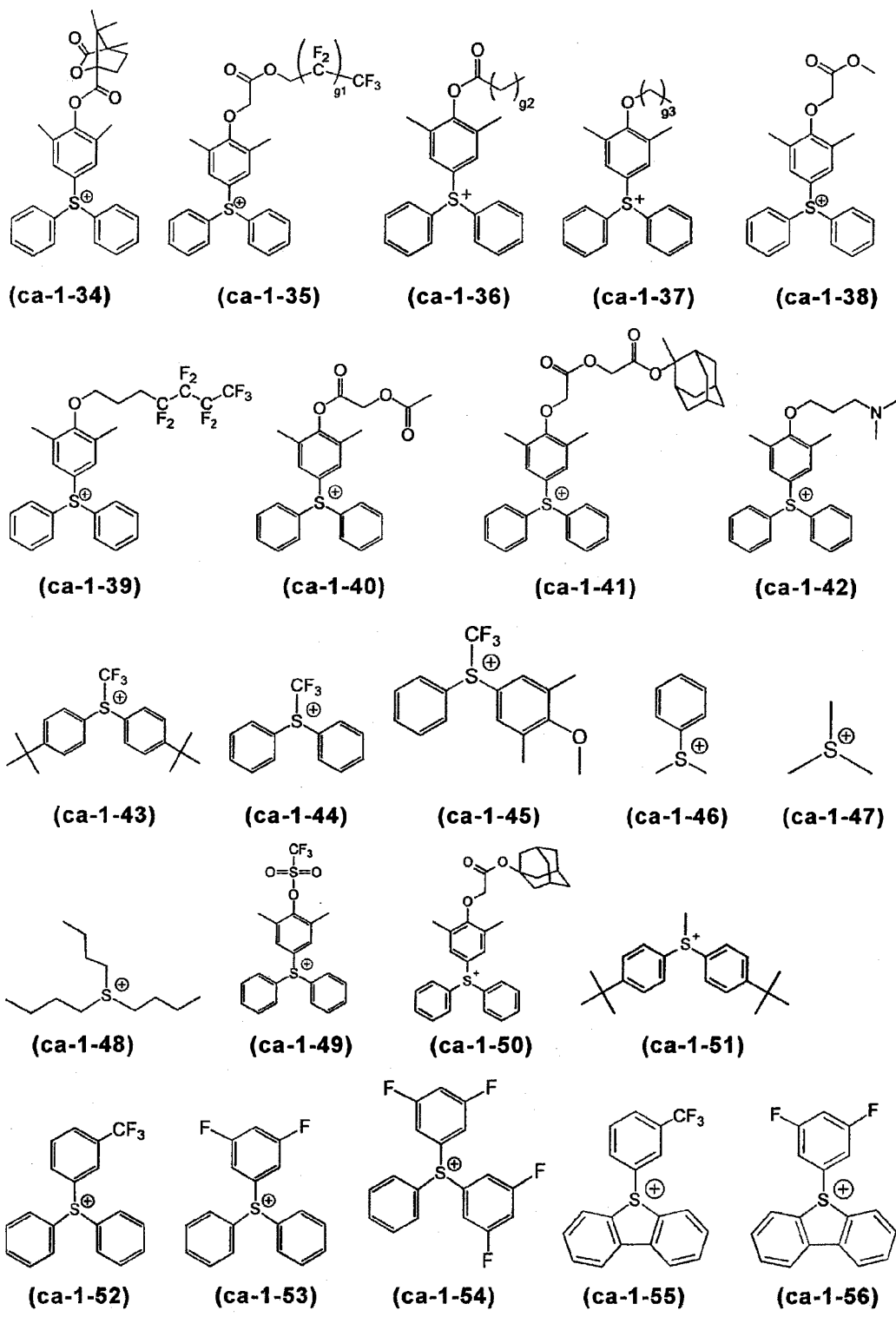
【 0235】

【化 5 3】



【 0236】

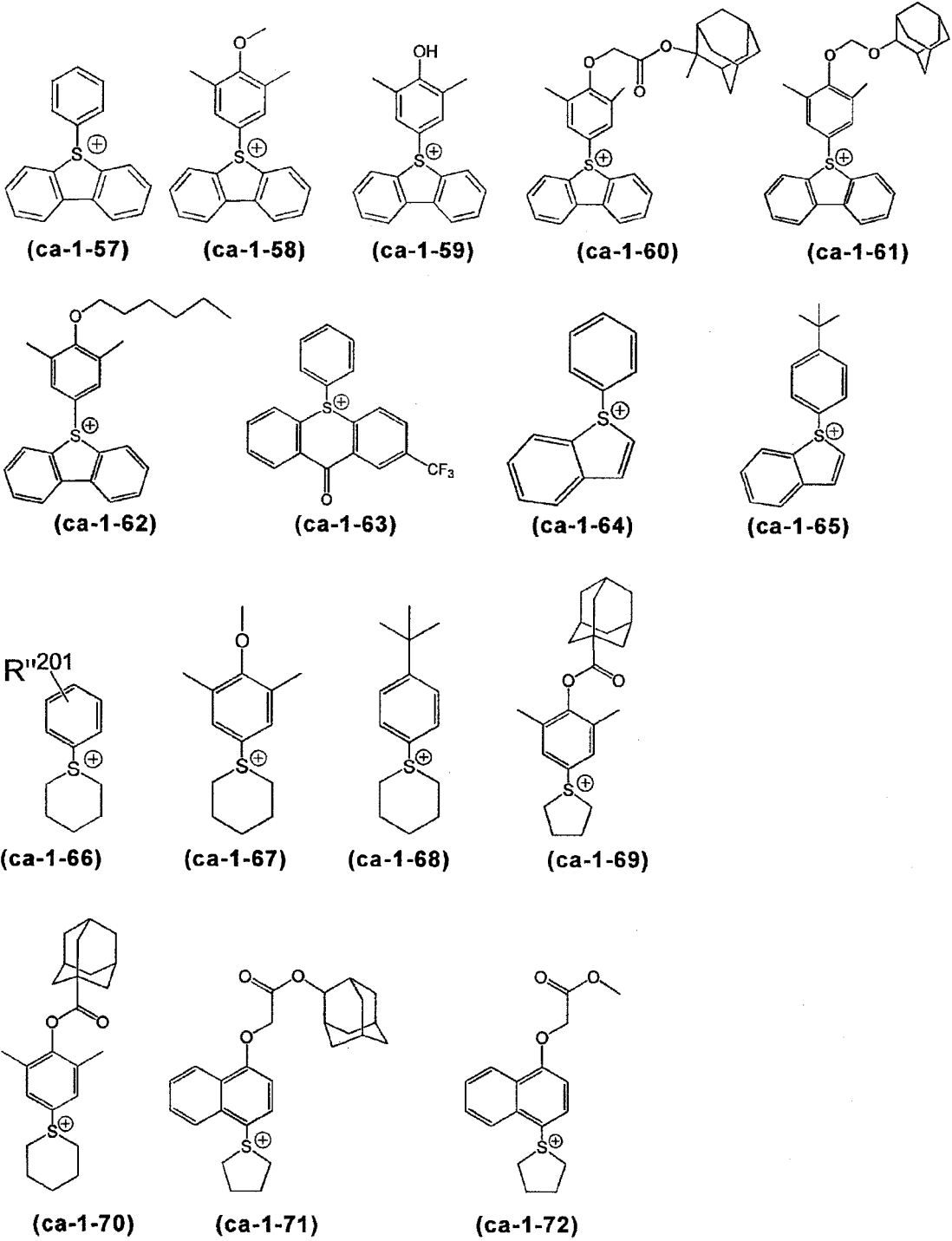
【化 5 4】



[式中，g1、g2、g3表示重複之數目，g1為1～5之整數；g2為0～20之整數；g3為0～20之整數]。

【 0237 】

【化 5 5】



[式中，R²⁰¹為氫原子或取代基，該取代基與前述R²⁰¹~R²⁰⁷，及R²¹⁰~R²¹²中被列舉作為可具有的取代基之

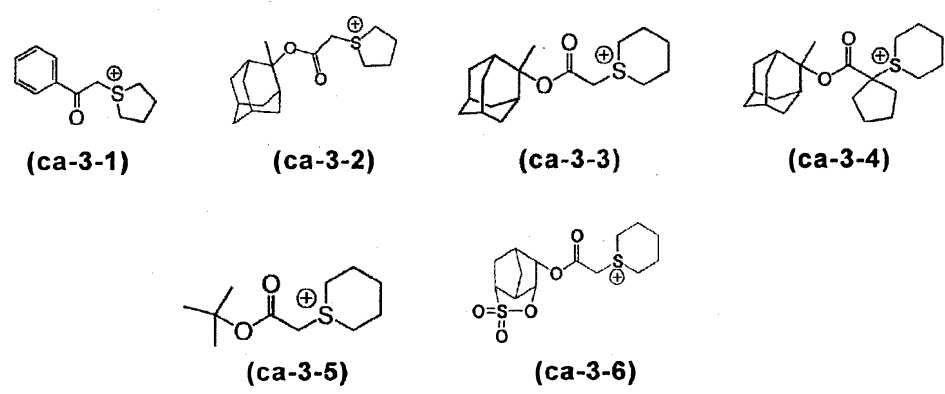
內容為相同之內容]。

【0238】前述式(ca-2)所表示之較佳陽離子，具體而言，例如，二苯基鎢陽離子、雙(4-tert-丁基苯基)鎢陽離子等。

【0239】前述式(ca-3)所表示之較佳陽離子，具體而言，例如，下述式(ca-3-1)~(ca-3-6)所各別表示的陽離子等。

【0240】

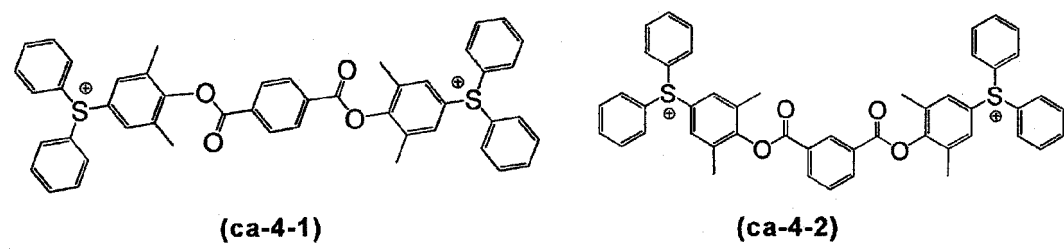
【化56】



【0241】前述式(ca-4)所表示之較佳陽離子，具體而言，例如，下述式(ca-4-1)~(ca-4-2)所各別表示的陽離子等。

【0242】

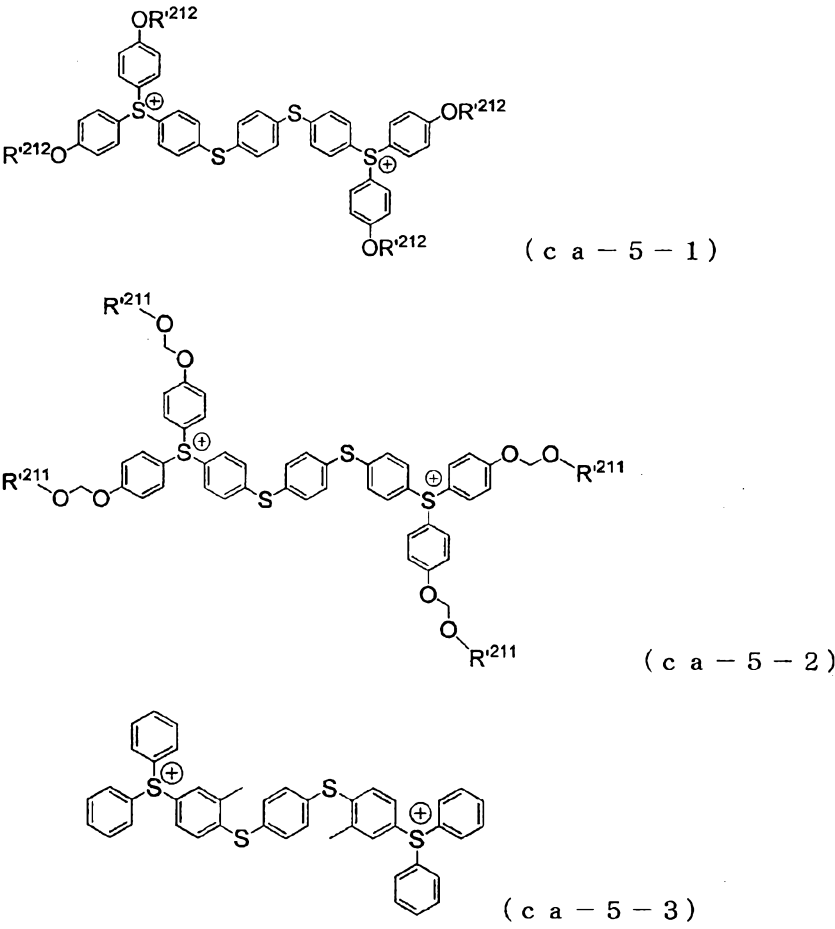
【化57】



【 0243 】 又，前述式 (ca-5) 所表示之陽離子，亦可為下述通式 (ca-5-1) ~ (ca-5-3) 所各別表示的陽離子。

【 0244 】

【化 5 8】



【 0245 】 上述之中，陽離子部 $[(M'^{m+})_1 / m]$ 又以通式 (ca-1) 所表示之陽離子為佳，以式 (ca-1-1) ~ (ca-1-72) 所各別表示的陽離子為較佳。

【 0246 】 (B) 成份，可單獨使用 1 種上述酸產生劑亦可、將 2 種以上組合使用亦可。

阻劑組成物含有 (B) 成份時，(B) 成份之含量，相對於 (A) 成份 100 質量份，以 5 ~ 50 質量份為佳，以 10 ~ 40 質量

份為較佳，以10～30質量份為更佳。

(B)成份之含量於上述範圍時，可充份進行圖型形成。又，於阻劑組成物的各成份溶解於有機溶劑之際，容易得到均勻的溶液，作為阻劑組成物時具有良好的保存安定性，而為較佳。

【0247】

◀酸擴散控制劑成份(D)▶

本實施形態的阻劑組成物中，除(A)成份以外，或(A)成份及(B)成份以外，可再含有酸擴散控制劑成份(以下，亦稱為「(D)成份」)。(D)成份為，於阻劑組成物中具有捕集因曝光而產生的酸之作為抑制劑(酸擴散控制劑)之作用者。

(D)成份，可為經由曝光而分解、喪失酸擴散控制性之光崩壞性鹼(D1)(以下，亦稱為「(D1)成份」)者亦可、不相當於該(D1)成份的含氮有機化合物(D2)(以下，亦稱為「(D2)成份」)者亦可。

【0248】

• (D1)成份

含有(D1)成份之阻劑組成物，於阻劑圖型形成之際，可提高阻劑膜之曝光部與未曝光部的對比。

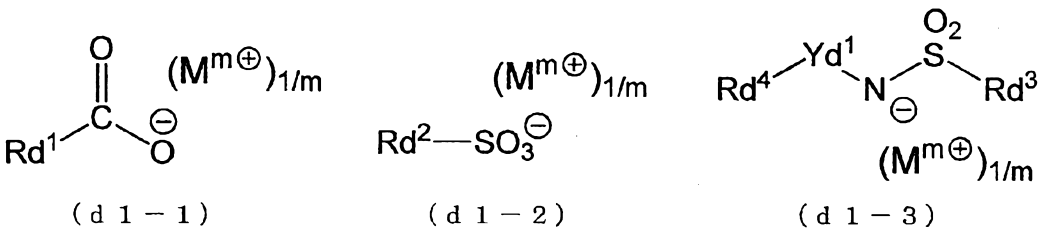
(D1)成份，只要為經由曝光而分解、喪失酸擴散控制性者時，則未有特別之限定，又以由下述通式(d1-1)所表示之化合物(以下，亦稱為「(d1-1)成份」)、下述通式(d1-2)所表示之化合物(以下，亦稱為「(d1-2)成份」)，及下

述通式(d1-3)所表示之化合物(以下，亦稱為「(d1-3)成份」)所成之群所選出之1種以上的化合物為佳。

(d1-1)～(d1-3)成份，於阻劑膜的曝光部中，並不具有作為分解而喪失酸擴散控制性(鹼性)之抑制劑的作用，於未曝光部中則具有作為抑制劑之作用。

【0249】

【化59】



[式中，Rd¹～Rd⁴為可具有取代基之環式基、可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基鏈狀的烯基；其中，式(d1-2)中之Rd²中，S原子鄰接的碳原子為不鍵結氟原子者；Yd¹為單鍵或2價之連結基；m為1以上之整數，M^{m+}各自獨立為m價之有機陽離子]。

【0250】

{(d1-1)成份}

・ 陰離子部

式(d1-1)中，Rd¹為可具有取代基之環式基、可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基鏈狀的烯基，其分別與前述式(b-1)中之R¹⁰¹為相同之內容等。

該些之中，Rd¹又以可具有取代基之芳香族烴基、可具有取代基之脂肪族環式基，或可具有取代基鏈狀的烷基

為佳。該些之基所具有的取代基，可列舉如，羥基、側氧基、烷基、芳基、氟原子、氟化烷基、上述通式(a2-r-1)～(a2-r-7)所各別表示的含內酯之環式基、醚鍵結、酯鍵結，或該些的組合等。含有作為取代基的醚鍵結或酯鍵結時，亦可介由伸烷基連結，該情形時的取代基，又以上述式(y-a1-1)～(y-a1-5)所各別表示的連結基為佳。

前述芳香族羥基，又以苯基或萘基為較佳。

前述脂肪族環式基，又以由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等多環鏈烷去除1個以上的氫原子而得之基為較佳。

前述鏈狀的烷基，以碳數為1～10者為佳，具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等的直鏈狀的烷基；1-甲基乙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基等的支鏈狀的烷基等。

【0251】前述鏈狀的烷基的取代基為氟原子或具有氟化烷基的氟化烷基時，氟化烷基之碳數，以1～11為佳，碳數1～8為較佳，以碳數1～4為更佳。該氟化烷基，亦可含有氟原子以外的原子。氟原子以外的原子，例如氧原子、硫原子、氮原子等。

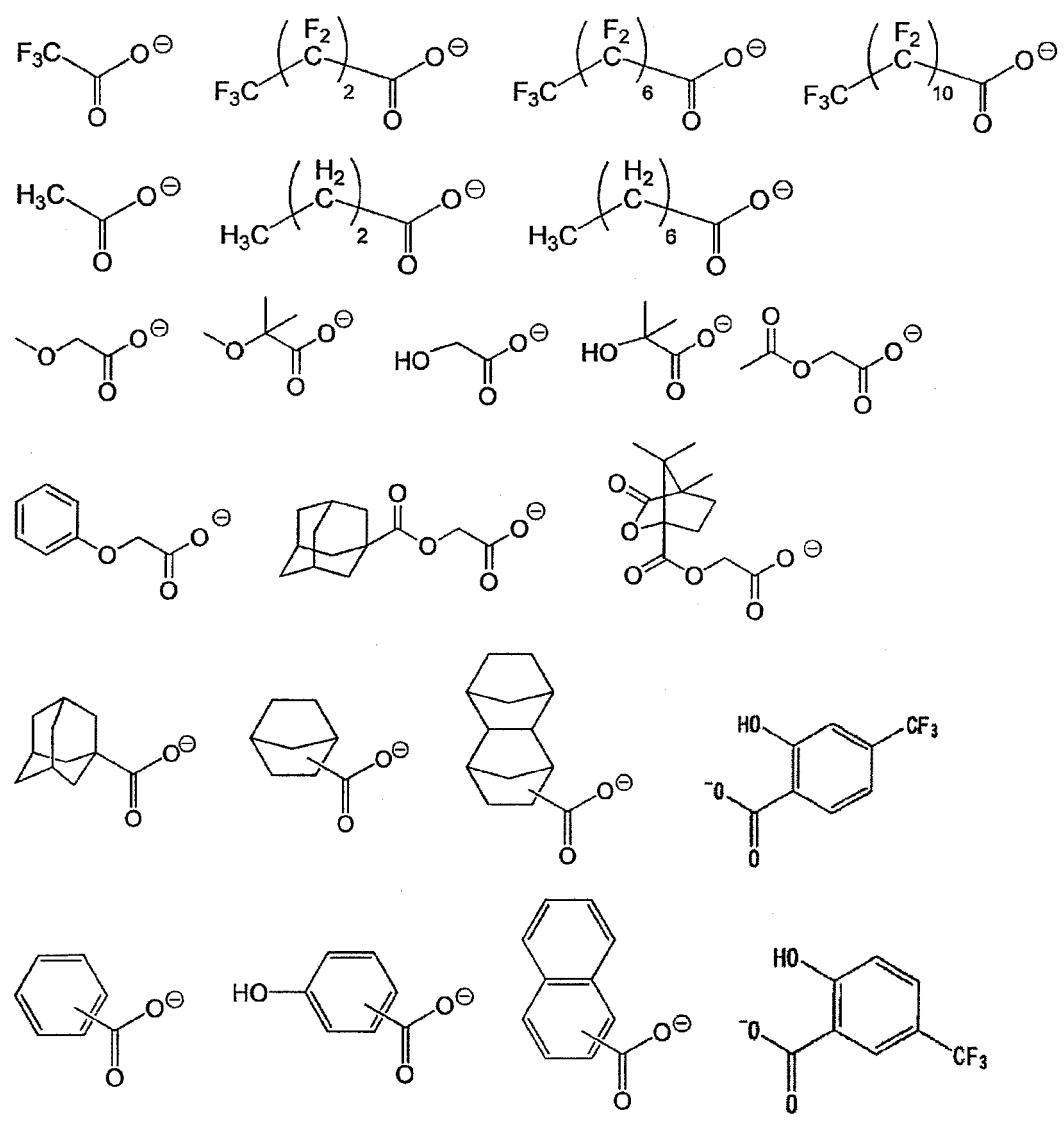
Rd¹以構成直鏈狀的烷基之一部份或全部的氫原子被氟原子所取代的氟化烷基為佳，以構成直鏈狀的烷基之全部氫原子被氟原子所取代之氟化烷基(直鏈狀的全氟烷基)

為特佳。

【0252】 以下為(d1-1)成份之陰離子部的較佳具體例示。

【0253】

【化60】



【0254】

・ ・ 陽離子部

式(d1-1)中， M^{m+} 為m價之有機陽離子。

M^{m+} 之有機陽離子，以與前述通式(ca-1)～(ca-5)所各別表示的陽離子為相同者為較佳之例示，以前述通式(ca-1)所表示之陽離子為較佳，以前述式(ca-1-1)～(ca-1-72)所各別表示的陽離子為更佳。

(d1-1)成份，可單獨使用1種亦可、將2種以上組合使用亦可。

【0255】

{(d1-2)成份}

・・陰離子部

式(d1-2)中， Rd^2 為可具有取代基之環式基、可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基鏈狀的烯基，其例如與前述式(b-1)中之 R^{101} 為相同之內容等。

其中， Rd^2 中，S原子鄰接的碳原子為無鍵結氟原子(未被氟取代)者。如此，可使(d1-2)成份之陰離子形成適度的弱酸陰離子，而可提高(D)成份的抑制能力。

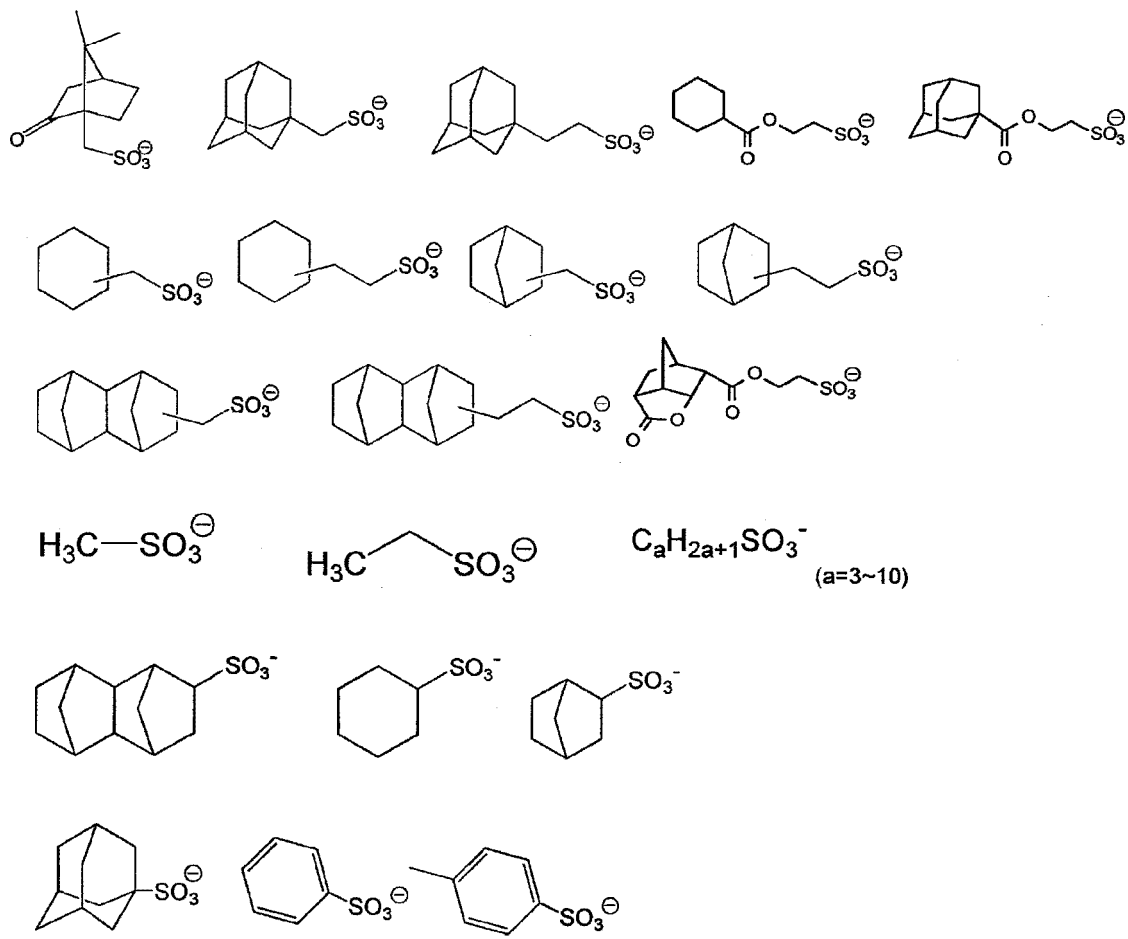
Rd^2 ，以可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基之脂肪族環式基為佳。鏈狀的烷基，以碳數1～10為佳，以3～10為較佳。脂肪族環式基，以由金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等去除1個以上的氫原子而得之基(可具有取代基)；由樟腦等去除1個以上的氫原子而得之基為較佳。

Rd^2 之烴基可具有取代基，該取代基，其例如與前述式(d1-1)之 Rd^1 中的烴基(芳香族烴基、脂肪族環式基、鏈狀的烷基)所具有的取代基為相同之內容等。

【 0256 】 以下為 (d1-2)成份之陰離子部的較佳具體例示。

【 0257 】

【化 6 1】



【 0258 】

・ ・ 陽離子部

式 (d1-2)中， M^{m+} 為 m 價之有機陽離子，其例如與前述式 (d1-1)中之 M^{m+} 為相同之內容。

(d1-2)成份，可單獨使用 1種亦可、將 2種以上組合使用亦可。

【 0259 】

{(d1-3)成份}

・ ・ 陰離子部

式(d1-3)中， Rd^3 為可具有取代基之環式基、可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基鏈狀的烯基，其例如與前述式(b-1)中之 R^{101} 為相同之內容等，又以含氟原子的環式基、鏈狀的烷基，或鏈狀的烯基為佳。其中，又以氟化烷基為佳，以與前述 Rd^1 的氟化烷基為相同者為較佳。

【0260】式(d1-3)中， Rd^4 為可具有取代基之環式基、可具有取代基鏈狀的烷基，或可具有取代基鏈狀的烯基，其例如與前述式(b-1)中之 R^{101} 為相同之內容等。

其中，又以可具有取代基之烷基、烷氧基、烯基、環式基為佳。

Rd^4 中之烷基，以碳數1～5之直鏈狀或支鏈狀的烷基為佳，具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*tert*-丁基、戊基、異戊基、新戊基等； Rd^4 的烷基的氫原子中之一部份可被羥基、氰基等所取代。

Rd^4 中之烷氧基，以碳數1～5之烷氧基為佳，碳數1～5之烷氧基，具體而言，例如，甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、*iso*-丙氧基、*n*-丁氧基、*tert*-丁氧基等。其中，又以甲氧基、乙氧基為佳。

【0261】 Rd^4 中之烯基，例如，與上述式(b-1)中之 R^{101} 為相同之內容等，又以乙烯基、丙烯基(烯丙基)、1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基為佳。該些之基可再具有的取

代基，為可具有碳數1～5之烷基或碳數1～5之鹵化烷基。

【0262】 Rd^4 中之環式基，例如與上述式(b-1)中之 R^{101} 為相同之內容等，又以由環戊烷、環己烷、金剛烷、降莖烷、異莖烷、三環癸烷、四環十二烷等的環鏈烷去除1個以上的氫原子而得之脂環式基，或，苯基、萘基等的芳香族基為佳； Rd^4 為脂環式基時，因阻劑組成物可良好地溶解於有機溶劑中，故可使微影蝕刻特性良好。又， Rd^4 為芳香族基時，於使用EUV等作為曝光光源的微影蝕刻中，可使該阻劑組成物具有優良的光吸收效率，與良好的感度或微影蝕刻特性。

【0263】式(d1-3)中， Yd^1 為單鍵或2價之連結基；

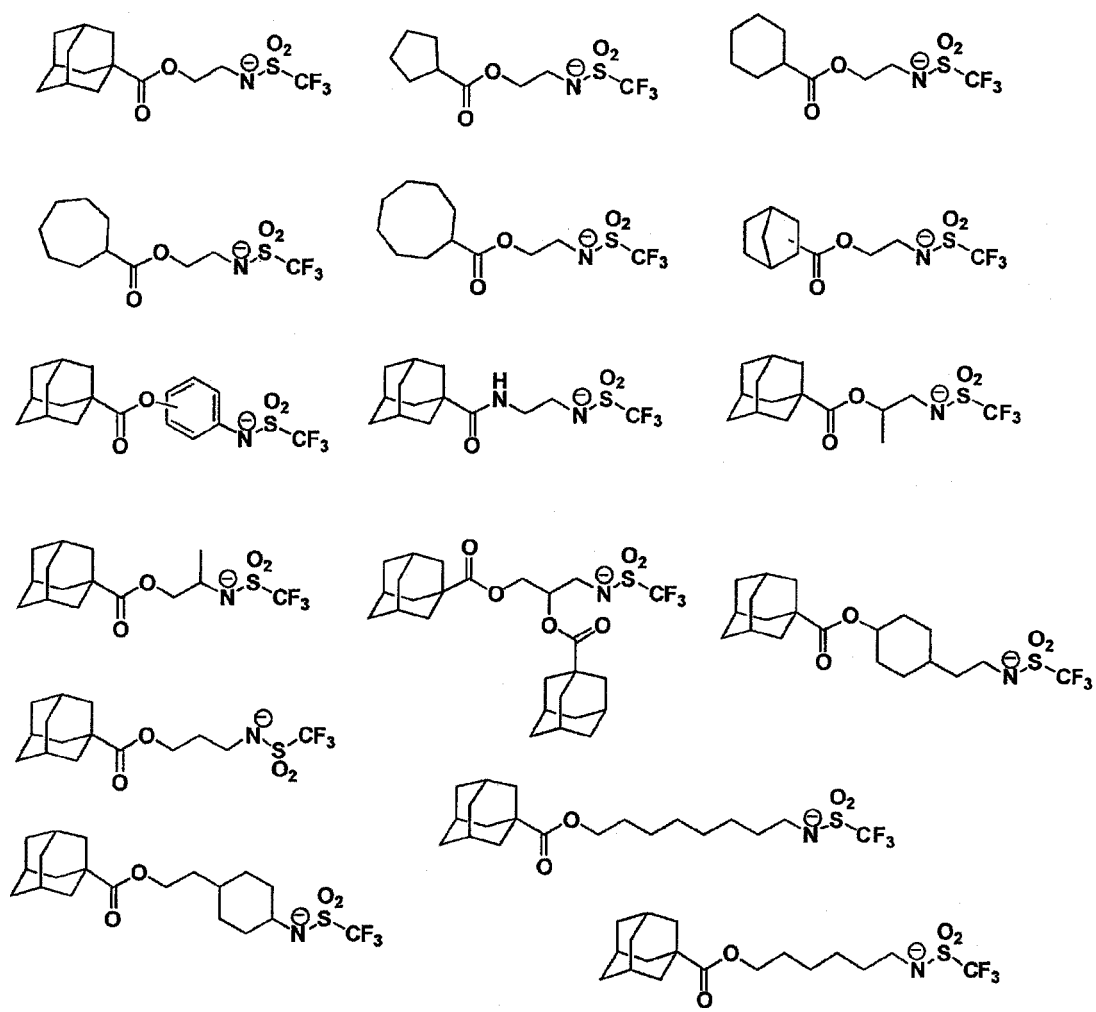
Yd^1 中的2價之連結基，並未有特別之限定，可列舉如，可具有取代基的2價之烴基(脂肪族烴基、芳香族烴基)、含雜原子的2價之連結基等。該些分別與上述式(a2-1)中之 Ya^{21} 中的2價之連結基的說明中所列舉的可具有取代基的2價之烴基、含雜原子的2價之連結基為相同之內容等。

Yd^1 以羰基、酯鍵結、醯胺鍵結、伸烷基或該些的組合為佳。伸烷基，以直鏈狀或支鏈狀的伸烷基為較佳，以伸甲基或伸乙基為更佳。

【0264】以下為(d1-3)成份之陰離子部的較佳具體例示。

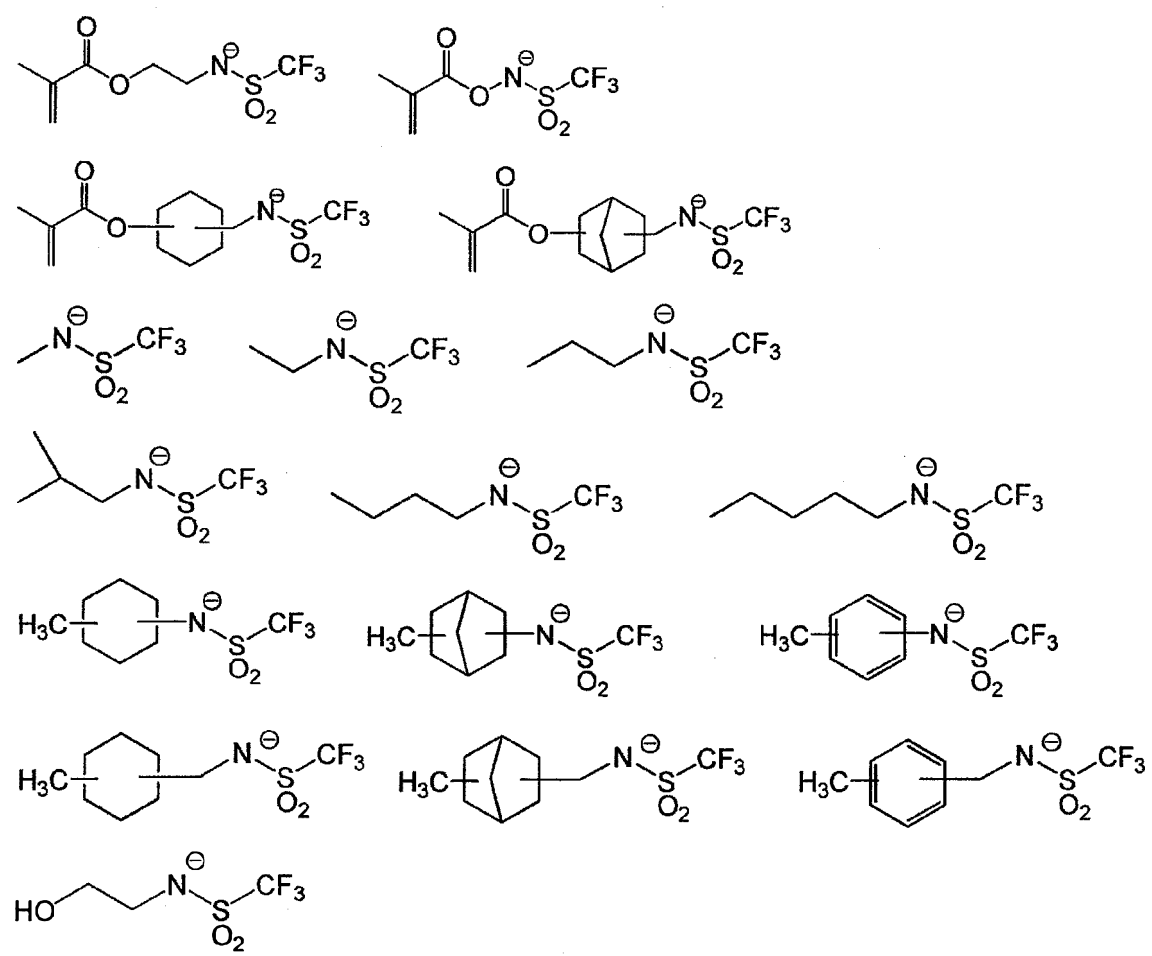
【0265】

【化 6 2】



【 0266】

【化 6 3】



【 0267】

・ ・ 陽離子部

式(d1-3)中， M^{m+} 為m價之有機陽離子，其例如與前述式(d1-1)中之 M^{m+} 為相同之內容。

(d1-3)成份，可單獨使用1種亦可、將2種以上組合使用亦可。

【 0268】(D1)成份，可僅使用上述(d1-1)～(d1-3)成份中之任一種，或將2種以上組合使用亦可。

阻劑組成物含有(D1)成份時，(D1)成份之含量，相對

於(A)成份100質量份，以0.5～10質量份為佳，以0.5～8質量份為較佳，以1～8質量份為更佳。

(D1)成份之含量為較佳下限值以上時，特別是容易得到良好的微影蝕刻特性及阻劑圖型形狀。另一方面，為上限值以下時，可維持良好的感度，亦具有優良的產率。

【0269】

(D1)成份之製造方法：

前述(d1-1)成份、(d1-2)成份之製造方法，並未有特別之限定，其可使用公知之方法製得。

又，(d1-3)成份之製造方法，並未有特別之限定，例如，可依與US2012-0149916號公報記載之相同方法製得。

【0270】

• (D2)成份

酸擴散控制劑成份，亦可含有不相當上述(D1)成份之含氮有機化合物成份(以下，亦稱為「(D2)成份」)。

(D2)成份，只要為具有作為酸擴散控制劑之作用者，且，不相當於(D1)成份者時，則未有特別之限定，而可任意地使用公知之成份。其中，又以脂肪族胺為佳，該些之中，特別是以二級脂肪族胺或三級脂肪族胺為較佳。

脂肪族胺係指，具有1個以上的脂肪族基之胺，該脂肪族基以碳數為1～12為佳。

脂肪族胺，例如，氨 NH_3 中的至少1個氫原子，被碳數12以下的烷基或經烷基取代而得之胺(烷胺或烷醇胺)或環式胺等。

烷胺及烷醇胺之具體例如，*n*-己胺、*n*-庚胺、*n*-辛胺、*n*-壬胺、*n*-癸胺等的單烷胺；二乙胺、二-*n*-丙胺、二-*n*-庚胺、二-*n*-辛胺、二環己胺等的二烷胺；三甲胺、三乙胺、三-*n*-丙胺、三-*n*-丁胺、三-*n*-戊胺、三-*n*-己胺、三-*n*-庚胺、三-*n*-辛胺、三-*n*-壬胺、三-*n*-癸胺、三-*n*-十二烷胺等的三烷胺；二乙醇胺、三乙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺、二-*n*-辛醇胺、三-*n*-辛醇胺等的烷醇胺等。該些之中，又以碳數5~10的三烷胺為更佳，以三-*n*-戊胺或三-*n*-辛胺為特佳。

【0271】環式胺，例如，含有氮原子作為雜原子的雜環化合物等。該雜環化合物，可為單環式者(脂肪族單環式胺)亦可、多環式者(脂肪族多環式胺)亦可。

脂肪族單環式胺，具體而言，例如，吡啶、哌嗪等。

脂肪族多環式胺，以碳數為6~10者為佳，具體而言，例如，1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、六甲基四胺、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷等。

【0272】其他的脂肪族胺，可列舉如，三(2-甲氧基甲氧乙基)胺、三{2-(2-甲氧基乙氧基)乙基}胺、三{2-(2-甲氧基乙氧基甲氧基)乙基}胺、三{2-(1-甲氧基乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧基乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧基丙氧基)乙基}胺、三[2-{2-(2-羥基乙氧基)乙氧基}乙基]胺、三乙醇胺三乙酸酯等，又以三乙醇胺三乙酸酯為佳。

【0273】又，(D2)成份，亦可使用芳香族胺。

芳香族胺，可列舉如，4-二甲胺基吡啶、吡咯、吡啶、吡啶、咪唑或該些的衍生物、三苄胺、2,6-二異丙基苯胺、N-tert-丁氧基羰基吡啶等。

【0274】(D2)成份，可單獨使用亦可、將2種以上組合使用亦可。

阻劑組成物含有(D2)成份時，(D2)成份，相對於(A)成份100質量份，通常為使用0.01～5質量份之範圍。於上述範圍時，可提高阻劑圖型形狀、存放之放置穩定性(temporal stability)等。

【0275】

«由有機羧酸，及磷的含氧酸及其衍生物所成之群所選出之至少1種化合物(E)»

本實施形態的阻劑組成物中，就防止感度劣化，或提高阻劑圖型形狀、存放之放置穩定性等目的，可再含有作為任意成份的由有機羧酸，及磷的含氧酸及其衍生物所成之群所選出之至少1種化合物(E)(以下，亦稱為「(E)成份」)。

有機羧酸，例如，以乙酸、丙二酸、枸橼酸、蘋果酸、琥珀酸、安息香酸、水楊酸等為佳。

磷的含氧酸，可列舉如，磷酸、膦酸(phosphonic acid)、次膦(phosphine)酸等，該些之中，特別是以膦酸為佳。

磷的含氧酸之衍生物，例如，上述含氧酸的氫原子被烴基取代而得之酯等，前述烴基，可列舉如，碳數1～5之

烷基、碳數6～15的芳基等。

磷酸之衍生物，可列舉如，磷酸二-n-丁酯、磷酸二苯酯等的磷酸酯等。

磷酸之衍生物，可列舉如，磷酸二甲酯、磷酸-二-n-丁酯、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、磷酸二苄酯等的磷酸酯等。

次磷酸之衍生物，可列舉如，次磷酸酯或次磷酸苯酯等。

(E)成份，可單獨使用1種亦可、將2種以上合併使用亦可。

阻劑組成物含有(E)成份時，(E)成份，相對於(A)成份100質量份，通常為使用0.01～5質量份之範圍。

【0276】

◀氟添加劑成份(F)▶

本實施形態的阻劑組成物中，為賦予阻劑膜撥水性時，亦可含有氟添加劑成份(以下，亦稱為「(F)成份」)。

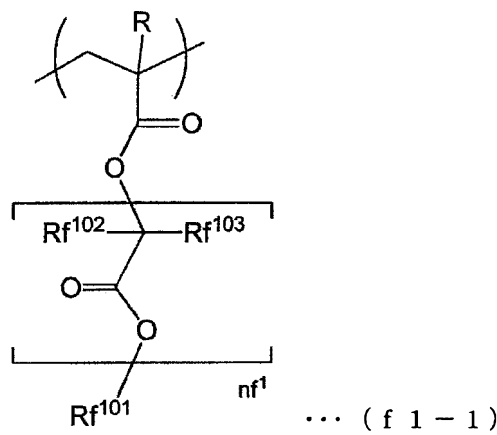
(F)成份，例如，可使用特開2010-002870號公報、特開2010-032994號公報、特開2010-277043號公報、特開2011-13569號公報、特開2011-128226號公報記載之含氟高分子化合物。

(F)成份，更具體而言，例如，具有下述式(f1-1)所表示之結構單位(f1)的聚合物。前述聚合物，例如，以僅由下述式(f1-1)所表示之結構單位(f1)構成之聚合物(均聚物)；含有經由酸之作用而增大極性的酸分解性基的結構

單位(a1)與該結構單位(f1)之共聚物；該結構單位(f1)，與丙烯酸或甲基丙烯酸所衍生之結構單位，與前述結構單位(a1)之共聚物為佳。其中，可與該結構單位(f1)共聚的前述結構單位(a1)中之較佳例示，例如，1-乙基-1-環辛基(甲基)丙烯酸酯所衍生之結構單位、1-甲基-1-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯所衍生之結構單位等。

【 0277】

【化 6 4】



[式中，R與前述為相同之內容； Rf^{102} 及 Rf^{103} 各自獨立表示氫原子、鹵素原子、碳數1~5之烷基或碳數1~5之鹵化烷基； Rf^{102} 及 Rf^{103} 可為相同或相異皆可； nf^1 為1~5之整數； Rf^{101} 為含有氟原子之有機基]。

【 0278】式(f1-1)中， α 位的碳原子所鍵結之R，與前述為相同之內容；R又以氫原子或甲基為佳。

式(f1-1)中， Rf^{102} 及 Rf^{103} 之鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳； Rf^{102} 及 Rf^{103} 之碳數1~5之烷基，例如，與上述R之碳數1

～5之烷基為相同之內容，又以甲基或乙基為佳； Rf^{102} 及 Rf^{103} 之碳數1～5之鹵化烷基，具體而言，例如，碳數1～5之烷基中的氫原子之一部份或全部被鹵素原子所取代之基等。

該鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，特別是以氟原子為佳。其中， Rf^{102} 及 Rf^{103} 又以氫原子、氟原子，或碳數1～5之烷基為佳，以氫原子、氟原子、甲基，或乙基為更佳。

式(f1-1)中， nf^1 為1～5之整數；以1～3之整數為佳，以1或2為較佳。

【0279】式(f1-1)中， Rf^{101} 為含有氟原子之有機基，又以含有氟原子之烴基為佳。

含有氟原子之烴基，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之任一種，其碳數以1～20為佳，以碳數1～15為較佳，以碳數1～10為特佳。

又，含有氟原子之烴基中，以該烴基中25%以上的氫原子被氟化者為佳，以50%以上被氟化者為較佳，60%以上被氟化者時，就可提高浸潤曝光時之阻劑膜的疏水性之觀點，而為特佳。

其中， Rf^{101} 又以碳數1～6的氟化烴基為較佳，以三氟甲基、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 為特佳。

【0280】(F)成份的重量平均分子量(Mw)(凝膠滲透色層分析之聚苯乙烯換算基準)，以1000～50000為佳，以

5000～40000為較佳，以10000～30000為最佳。於該範圍的上限值以下時，作為阻劑使用時，對阻劑用溶劑具有充分的溶解性，於該範圍的下限值以上時，可使乾蝕刻耐性或阻劑圖型斷面形狀良好。

(F)成份之分散度(M_w / M_n)，以1.0～5.0為佳，以1.0～3.0為較佳，以1.2～2.5為最佳。

【0281】(F)成份，可單獨使用1種亦可、將2種以上合併使用亦可。

阻劑組成物含有(F)成份時，(F)成份相對於(A)成份100質量份，通常為使用0.5～10質量份之比例。

【0282】本實施形態的阻劑組成物中，可再依期待之目的，適當地添加含有具有混合性的添加劑，例如就改良阻劑膜的性能而附加的樹脂、溶解抑制劑、可塑劑、安定劑、著色劑、抗暈劑、染料等。

【0283】

《有機溶劑成份(S)》

本實施形態的阻劑組成物，可將阻劑材料溶解於有機溶劑成份(以下，亦稱為「(S)成份」)之方式製得。

(S)成份，只要可溶解所使用的各成份，而形成均勻的溶液者即可，其可由以往作為化學增幅型阻劑組成物的溶劑之公知成份中，適當地選擇任意成份使用。

例如，(S)成份，可列舉如， γ -丁內酯等的內酯類；丙酮、甲乙酮、環己酮、甲基-n-戊酮、甲基異戊酮、2-庚酮等之酮類；乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等之多

元醇類；乙二醇單乙酸酯、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯，或二丙二醇單乙酸酯等的具有酯鍵結的化合物、前述多元醇類或前述具有酯鍵結的化合物的單甲醚、單乙醚、單丙醚、單丁醚等的單烷醚或單苯醚等的具有醚鍵結的化合物等的多元醇類之衍生物[該些之中，又以丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲醚(PGME)為佳]；二噁烷等的環式醚類，或乳酸甲酯、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等之酯類；苯甲醚、乙基苄醚、甲苯酚甲醚、二苯醚、二苄醚、苯乙醚、丁基苯醚、乙基苯、二乙基苯、戊基苯、異丙基苯、甲苯、二甲苯、異丙基甲苯、三甲苯等的芳香族系有機溶劑、二甲基亞砷(DMSO)等。

(S)成份，可單獨使用亦可，以2種以上之混合溶劑方式使用亦可。

其中，又以PGMEA、PGME、 γ -丁內酯、EL、環己酮為佳。

【0284】又，PGMEA與極性溶劑混合而得之混合溶劑亦佳。其添加比(質量比)，可於考慮PGMEA與極性溶劑之相溶性等之後，作適當之決定即可，較佳為1：9～9：1，更佳為2：8～8：2之範圍內為宜。

更具體而言，例如，添加作為極性溶劑的EL或環己酮時，PGMEA：EL或環己酮之質量比，較佳為1：9～9：1，更佳為2：8～8：2。又，添加作為極性溶劑的PGME

時，PGMEA：PGME之質量比，較佳為1：9～9：1，更佳為2：8～8：2，特佳為3：7～7：3。此外，亦可使用PGMEA與PGME與環己酮之混合溶劑。

又，(S)成份中，其他溶劑，例如使用由PGMEA及EL中所選出之至少1種，與 γ -丁內酯而得之混合溶劑亦佳。該情形中，混合比例以前者與後者之質量比為70：30～95：5者為較佳。

【0285】(S)成份之使用量，並未有特別之限定，其可依可塗佈於基板等的濃度，配合塗佈膜厚度作適當之設定。一般而言，為使阻劑組成物的固形成份濃度達1～20質量%，較佳為2～15質量%範圍內，而使用(S)成份。

【0286】如以上說明般，本實施形態的阻劑組成物，為使用具有特定結構之結構單位，即，具有通式(a0-1)所表示之結構單位(a0)的樹脂成份(A1)。

阻劑圖型之形成中，保護該結構單位(a0)中的羰氧基 $[-C(=O)-O-]$ 之氧基(-O-)側的含有三級碳原子之基，對酸具有高反應效率而容易解離。因此，使用含有該(A1)成份的阻劑組成物時，無論感度及解析性能之任一者皆可提高。此外，該結構單位(a0)中的含有三級碳原子之基，為包含作為電子吸引性基之取代基，故亦可提升親水性。因此，可提高顯影時對顯影液之溶解性，而容易取得良好的顯影對比，而可降低圖型之粗糙度。

因此，依本實施形態的阻劑組成物，於阻劑圖型之形成中，除可尋求高感度化的同時，亦可形成具有良好微影

蝕刻特性(解析性、低粗糙度等)之阻劑圖型。

【0287】又，本實施形態的阻劑組成物，因使用同時具有結構單位(a0)與結構單位(a10)的樹脂成份(A1)，故特別是使用EUV(極紫外線)或EB(電子線)作為曝光光源的阻劑圖型形成方法中，可同時滿足高感度，及良好微影蝕刻特性(解析性、低粗糙度等)之任一者。

【0288】

(阻劑圖型形成方法)

本實施形態的阻劑圖型形成方法，為具有：於支撐體上，使用上述阻劑組成物形成阻劑膜之步驟、使前述阻劑膜曝光之步驟，及使前述曝光後的阻劑膜顯影而形成阻劑圖型之步驟。

該阻劑圖型形成方法之一實施形態，例如，以下所實施的阻劑圖型形成方法等。

【0289】首先，將上述實施形態的阻劑組成物，使用旋轉塗佈器等塗佈於支撐體上，隨後，例如於80～150℃之溫度條件下，實施40～120秒鐘、較佳為60～90秒鐘的燒焙(Post Apply Bake(PAB))處理，而形成阻劑膜。

其次，使用ArF曝光裝置、電子線描畫裝置、EUV曝光裝置等的曝光裝置，介由形成特定圖型之遮罩(遮罩圖型)，對該阻劑膜進行曝光，或不介由遮罩圖型而使用電子線直接照射進行描畫等的選擇性曝光之後，例如於80～150℃之溫度條件下，實施40～120秒鐘、較佳為60～90秒鐘之燒焙(Post Exposure Bake(PEB))處理。

其次，對前述阻劑膜進行顯影處理。顯影處理，於鹼顯影製程時，為使用鹼顯影液，於溶劑顯影製程時，為使用含有有機溶劑之顯影液(有機系顯影液)進行。

顯影處理後，較佳為進行洗滌處理。洗滌處理，為鹼顯影製程時，以使用純水之水洗滌為佳，為溶劑顯影製程時，以使用含有有機溶劑的洗滌液為佳。

為溶劑顯影製程時，於前述顯影處理或洗滌處理後，亦可使用超臨界流體對附著於圖型上的顯影液或洗滌液實施去除處理。

於顯影處理後或洗滌處理後，進行乾燥處理。又，依情形之不同，亦可於上述顯影處理後實施燒焙處理(曝後燒焙)。

依此製造步驟，即可形成阻劑圖型。

【0290】支撐體，並未有特別之限定，而可使用以往公知的成份，例如，電子零件用之基板，或於其上形成特定配線圖型者等。更具體而言，例如，矽晶圓、銅、鉻、鐵、鋁等的金屬製的基板，或玻璃基板等。配線圖型之材料，例如，可使用銅、鋁、鎳、金等。

又，支撐體，亦可使用於上述般之基板上，設有無機系及／或有機系之膜者。無機系之膜，可列舉如，無機抗反射膜(無機BARC)。有機系之膜，可列舉如，有機抗反射膜(有機BARC)，或多層阻劑法中的下層有機膜等的有機膜。

其中，多層阻劑法為，於基板上，設置至少一層之有

機膜(下層有機膜)，與至少一層之阻劑膜(上層阻劑膜)，並使用上層阻劑膜所形成的阻劑圖型作為遮罩，對下層有機膜進行圖型形成(Patterning)之方法，而可形成高長徑比之圖型。即，多層阻劑法，因可以下層有機膜確保所需要的厚度，故可使阻劑膜薄膜化，形成高長徑比的微細圖型。

多層阻劑法中，基本上，為區分為形成上層阻劑膜，與下層有機膜的二層結構之方法(2層阻劑法)，與於上層阻劑膜與下層有機膜之間，設有一層以上的中間層(金屬薄膜等)的形成三層以上的多層結構之方法(3層阻劑法)。

【0291】曝光所使用的波長，並未有特別之限定，其可使用ArF準分子雷射、KrF準分子雷射、F₂準分子雷射、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、EB(電子線)、X線、軟X線等的輻射線進行。前述阻劑組成物，對於KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EB或EUV用具有高度有用性，於作為ArF準分子雷射、EB或EUV用時，其有用性更高，作為EB或EUV用時，其有用性特高。

【0292】阻劑膜之曝光方法，可為於空氣或氮氣等的惰性氣體中進行的通常曝光(乾式曝光)亦可、浸潤式曝光(Liquid Immersion Lithography)亦可。

浸潤式曝光為，預先於阻劑膜與曝光裝置的最下位置之透鏡之間，充滿具有較空氣的折射率為更大折射率的溶劑(浸潤介質)，再於該狀態下進行曝光(浸潤曝光)的曝光方法。

浸潤介質，以具有較空氣的折射率為更大，且，較被曝光的阻劑膜之折射率為更小折射率的溶劑為佳。該溶劑的折射率，只要為前述範圍內時，則未有特別之限制。

具有較空氣的折射率為更大，且，較前述阻劑膜的折射率為更小折射率的溶劑，例如，水、氟系惰性液體、矽系溶劑、烴系溶劑等。

氟系惰性液體之具體例如， $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等的以氟系化合物為主成份的液體等，又以沸點 $70\sim 180^{\circ}C$ 者為佳， $80\sim 160^{\circ}C$ 者為較佳。氟系惰性液體為具有上述範圍的沸點者時，曝光結束後，以其可以簡便的方法去除浸潤所使用的介質，而為較佳。

氟系惰性液體，特別是以烷基的全部氫原子被氟原子所取代之全氟烷基化合物為佳。全氟烷基化合物，具體而言，例如，全氟烷醚化合物、全氟烷胺化合物等。

又，具體而言，前述全氟烷醚化合物，可列舉如，全氟(2-丁基-四氫呋喃)(沸點 $102^{\circ}C$)，前述全氟烷胺化合物，可列舉如，全氟三丁胺(沸點 $174^{\circ}C$)等。

浸潤介質，就費用、安全性、環境問題、廣用性等的觀點，以使用水為更佳。

【0293】鹼顯影製程中的顯影處理所使用的鹼顯影液，例如 $0.1\sim 10$ 質量%氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液等。

溶劑顯影製程中的顯影處理所使用的有機系顯影液所含的有機溶劑，只要為可溶解(A)成份(曝光前之(A)成份)

者即可，其可由公知的有機溶劑中適當地選擇使用。具體而言，例如，酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、腈系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑等的極性溶劑、烴系溶劑等。

酮系溶劑，為結構中包含 $C-C(=O)-C$ 之有機溶劑。酯系溶劑，為結構中包含 $C-C(=O)-O-C$ 之有機溶劑。醇系溶劑，為結構中包含醇性羥基之有機溶劑。「醇性羥基」，係指脂肪族烴基的碳原子上鍵結羥基之意。腈系溶劑，為結構中包含腈基之有機溶劑。醯胺系溶劑，為結構中包含醯胺基之有機溶劑。醚系溶劑，為結構中包含 $C-O-C$ 之有機溶劑。

有機溶劑之中，亦存在有於結構中包含多數種具有上述各溶劑之特徵的官能基的有機溶劑，於該情形時，則相當於該有機溶劑所含有的官能基中之任一個溶劑種類者。例如，二乙二醇單甲醚，為相當於上述分類中之醇系溶劑、醚系溶劑中之任一者。

烴系溶劑，為由可被鹵化之烴所構成，其為不具有鹵素原子以外的取代基之烴溶劑。鹵素原子，例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氟原子為佳。

有機系顯影液所含有的有機溶劑，於上述之中，以極性溶劑為佳，又以酮系溶劑、酯系溶劑、腈系溶劑等為佳。

【0294】酮系溶劑，例如，1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲乙酮、甲基異丁

酮、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、二丙酮醇、乙醯甲醇(acetyl carbinol)、苯乙酮、甲基萘酮、異佛爾酮、丙烯酸酯、 γ -丁內酯、甲基戊酮(2-庚酮)等。該些之中，酮系溶劑，又以甲基戊酮(2-庚酮)為佳。

【0295】酯系溶劑，例如，乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙基、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、乙二醇單苯醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單丙醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單苯醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、2-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、4-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-乙基-3-甲氧基丁基乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、2-乙氧基丁基乙酸酯、4-乙氧基丁基乙酸酯、4-丙氧基丁基乙酸酯、2-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲氧基戊基乙酸酯、2-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、2-羟基丙

酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、丙基-3-甲氧基丙酸酯等。該些之中，酯系溶劑，又以乙酸丁酯為佳。

【0296】腈系溶劑，例如，乙腈、丙腈、戊腈、丁戊腈等。

【0297】有機系顯影液中，必要時，可添加公知的添加劑。該添加劑，例如，界面活性劑等。界面活性劑，並未有特別之限定，例如，可使用離子性或非離子性的氟系及／或矽系界面活性劑等。

界面活性劑，以非離子性之界面活性劑為佳，以非離子性的氟系界面活性劑，或非離子性之矽系界面活性劑為較佳。

添加界面活性劑時，其添加量，相對於有機系顯影液之全量，通常為0.001～5質量％，又以0.005～2質量％為佳，以0.01～0.5質量％為較佳。

【0298】顯影處理，可使用公知的顯影方法實施，例如，將支撐體浸漬於顯影液中，維持一定時間之方法(浸漬法)、將顯影液以表面張力覆蓋支撐體表面，並靜止一定時間之方法(攪練(puddle)法)、將顯影液對支撐體表面進行噴霧之方法(噴霧法)、於依一定速度迴轉的支撐體上，將顯影液依一定速度由噴嘴塗出，於掃描中持續塗出顯影液之方法(Dynamicdispense法)等。

【0299】溶劑顯影製程中，於顯影處理後的洗滌處理時所使用的洗滌液中所含有的有機溶劑，例如，可於被列

舉作為前述有機系顯影液所使用的有機溶劑的有機溶劑中，適當地選擇使用不易溶解阻劑圖型者。通常為使用由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑所選出的至少1種類之溶劑。該些之中，又以由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑及醯胺系溶劑所選出之至少1種類為佳，以由醇系溶劑及酯系溶劑所選出之至少1種類為較佳，以醇系溶劑為特佳。

洗滌液所使用的醇系溶劑，以碳數6～8的單元醇為佳，該單元醇可為直鏈狀、分支狀或環狀中之任一者皆可。具體而言，例如，1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇、苜醇等。該些之中，又以1-己醇、2-庚醇、2-己醇為佳，以1-己醇、2-己醇為較佳。

該些的有機溶劑可單獨使用任一種，或將2種以上合併使用皆可。又，亦可與上述以外的有機溶劑或水混合使用。其中，於考慮顯影特性時，洗滌液中之水的添加量，相對於洗滌液之全量，以30質量%以下為佳，以10質量%以下為較佳，以5質量%以下為更佳，以3質量%以下為特佳。

洗滌液中，必要時，可添加公知的添加劑。該添加劑，例如，界面活性劑等。界面活性劑，例如與前述為相同之內容，又以非離子性之界面活性劑為佳，以非離子性的氟系界面活性劑，或非離子性之矽系界面活性劑為較佳。

添加界面活性劑時，其添加量相對於洗滌液之全量，通常為 0.001 ~ 5 質量%，又以 0.005 ~ 2 質量% 為佳，以 0.01 ~ 0.5 質量% 為較佳。

【0300】使用洗滌液之洗滌處理(洗淨處理)，可依公知的洗滌方法實施。該洗滌處理之方法，例如，於依一定速度迴轉的支撐體上，將洗滌液持續塗出之方法(迴轉塗佈法)、將支撐體於洗滌液中浸漬一定時間之方法(浸漬法)、使用洗滌液對支撐體表面進行噴霧之方法(噴霧法)等。

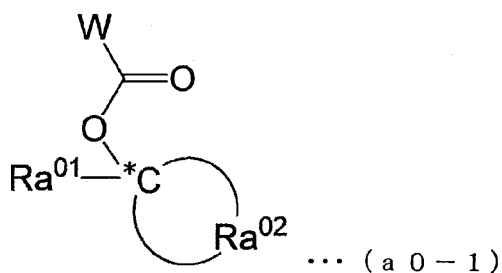
【0301】以上說明的本實施形態的阻劑圖型形成方法中，因使用上述第1個態樣的阻劑組成物，故於阻劑圖型形成之際，可達成高感度化效果。此外，依該阻劑圖型形成方法時可使微影蝕刻特性(解析性、低粗糙度等)更向上提升，提高解析性，而形成良好形狀之阻劑圖型。

【 0302】
(高分子化合物)

本實施形態的高分子化合物，為具有由下述通式(a0-1)所表示之化合物所衍生之結構單位(a0)者。

【 0303 】

【化 6 5】



[式中，W為含聚合性基之基； Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子之芳香族雜環式基，或烷基； Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基時， Ra^{02} 為 Ra^{01} 所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成脂肪族環式基之基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基； Ra^{01} 為烷基時， Ra^{02} 為，可與脂肪族環式基與含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基形成縮合環之基， Ra^{01} 與所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成前述脂肪族環式基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基]。

【0304】實施形態的高分子化合物中，前述結構單位(a0)之比例，例如，於作為阻劑組成物用之基底樹脂時，相對於構成前述高分子化合物的全結構單位之合計，以20～80莫耳%為佳，以30～75莫耳%為較佳，以40～70莫耳%為更佳。

【0305】該實施形態的高分子化合物，為與上述(阻劑組成物)的說明中之(A1)成份(具有結構單位(a0)的高分子化合物)為相同之內容，又，除結構單位(a0)以外，尚可具有的結構單位之種類、(A1)成份中之各結構單位的含有比例等，皆與上述為相同之內容。

【0306】該實施形態的高分子化合物，可將衍生結構單位(a0)的單體(通式(a0-1)所表示之化合物)，與必要時，可衍生結構單位(a0)以外的結構單位的單體，溶解於聚合溶劑中，並將例如偶氮雙異丁腈(AIBN)、偶氮雙異丁酸二甲基(例如V-601等)等的自由基聚合起始劑加入其中，進

行聚合反應而可製得。或，該實施形態的高分子化合物，可將衍生結構單位(a0)的單體(通式(a0-1)所表示之化合物)，與必要時添加的可衍生結構單位(a0)以外的結構單位之單體的前驅體(該單體之官能基被保護的單體)，溶解於聚合溶劑中，再將上述自由基聚合起始劑加入其中，進行聚合反應，隨後進行去保護反應之方式亦可製得。

又，聚合之際，例如，可使用 $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CF}_3)_2\text{-OH}$ 等的鏈移轉劑，而於末端導入 $\text{-C(CF}_3)_2\text{-OH}$ 基。依此方式，於烷基的氫原子中之一部份導入被氟原子所取代的羥烷基而得的共聚物，對於降低顯影缺陷或降低 LER(線路邊緣粗糙度：線路側壁的不均勻凹凸)為有效者。

【0307】本實施形態的高分子化合物，為適合作為阻劑組成物用的基底樹脂之新穎物質、具有膜形成能力之基材成份，且適合以經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的樹脂成份((A1)成份)，添加於阻劑組成物。

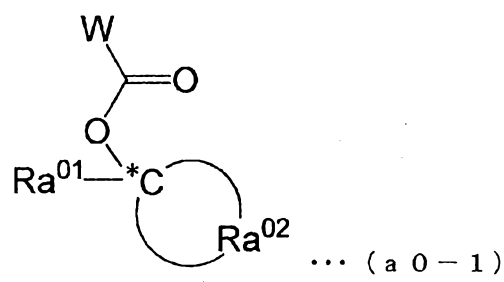
【0308】

(化合物)

本實施形態的化合物，為下述通式(a0-1)所表示者(以下，亦稱為「化合物(a0)」)。

【0309】

【化 6 6】



[式中，W為含聚合性基之基； Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子之芳香族雜環式基，或烷基； Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基時， Ra^{02} 為與 Ra^{01} 所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成脂肪族環式基之基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基； Ra^{01} 為烷基時， Ra^{02} 為，可與脂肪族環式基與含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基形成縮合環之基， Ra^{01} 與所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成前述脂肪族環式基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基]。

【0310】本實施形態的化合物，與上述第1個態樣的阻劑組成物的說明中之衍生結構單位(a0)的單體為相同之化合物。

【0311】

(化合物(a0)之製造方法)

化合物(a0)，可依公知之方法製造。化合物(a0)之製造方法，例如，具有以下所示步驟(i)、步驟(ii)及步驟(iii)之製造方法等。

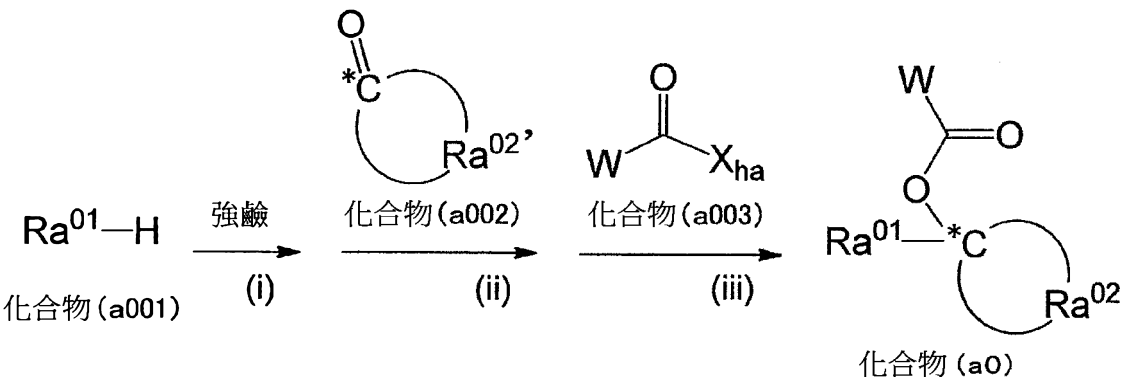
各步驟所使用的化合物，可使用市售者亦可、依公知

之製造方法合成者亦可。

各步驟所使用的有機溶劑，只要可溶解各步驟所使用的化合物，且，不會與該些化合物產生反應者即可，例如，二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氫呋喃(THF)、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、乙腈、丙腈、丙酮等。

【 0312】

【化 6 7】



[式中，W、 Ra^{01} 及 Ra^{02} ，與前述式(a0-1)中之W、 Ra^{01} 及 Ra^{02} 為相同之內容； $\text{Ra}^{02'}$ ，與前述式(a0-1)中之 Ra^{02} 為相同之基，或為衍生與 Ra^{02} 為相同之基之基。 X_{ha} 表示鹵素原子]。

【 0313】

步驟(i)：

步驟(i)為，例如，將化合物(a001)溶解於有機溶劑，其次將強鹼滴入該化合物(a001)溶液中。

此處所稱之強鹼，例如，n-丁基鋰、s-丁基鋰、t-丁基鋰、乙基鋰、乙基鈉、1,1-二苯基己基鋰、1,1-二苯基-

3-甲基戊基鋰等的有機鹼金屬等。

【 0314】

步驟(ii)：

步驟(ii)為，將滴入有強鹼的化合物(a001)溶液，與化合物(a002)混合，進行反應，製得中間體。此時，反應溫度以-20～50℃為佳，以-10～40℃為較佳。反應時間依化合物(a001)與化合物(a002)之反應性或反應溫度等而有所差異，通常為10分鐘以上、12小時以下為佳，以30分鐘以上、6小時以下為較佳。

【 0315】

步驟(iii)：

步驟(iii)為，將步驟(ii)所得之中間體，與化合物(a003)混合，進行反應，製得標的化合物(a0)。

X_{ha}表示鹵素原子，可列舉如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，又以氯原子為佳。

反應溫度，以-20～50℃為佳，以-10～40℃為較佳。反應時間依中間體與化合物(a003)之反應性或反應溫度等而有所差異，通常以10分鐘以上、24小時以下為佳，以30分鐘以上、12小時以下為較佳。

【 0316】反應結束後，亦將反應液中之中間體或化合物(a0)進行單離、純化。

單離、純化，可使用以往公知之方法，例如可單獨使用任一種濃縮、溶劑萃取、蒸餾、結晶化、再結晶、色層分析等方法，或將該些2種以上組合使用。

依上述方法所得化合物(a0)之結構，可依¹H-核磁共振(NMR)圖譜法、¹³C-NMR圖譜法、¹⁹F-NMR圖譜法、紅外線吸收(IR)圖譜法、質量分析(MS)法、元素分析法、X線結晶繞射法等的一般的有機分析法進行確認。

【實施方式】

[實施例]

【0317】以下，將以實施例對本發明做更詳細的說明，但本發明並不受該些例示所限定。

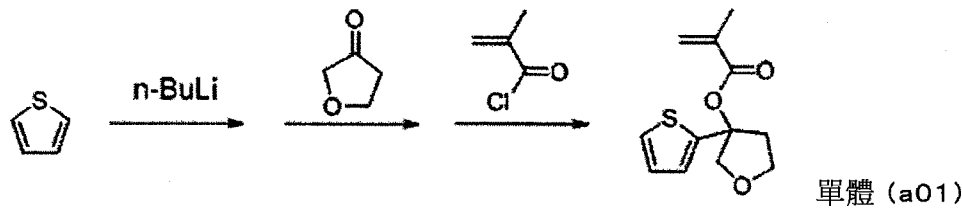
【0318】

<單體(a01)之製造例>

將噻吩59.6g溶解於THF(四氫呋喃)250g中，於冰冷下，將n-丁基鋰(n-己烷溶液、1.6mol/L)375mL滴入該溶液中，進行1小時攪拌。隨後，滴入溶解有四氫呋喃-3-酮51.6g的THF200g之溶液，於冰冷下再攪拌1小時。隨後，再滴入溶解有甲基丙烯酸氯化物56.8g的THF400g之溶液。於冰冷下再攪拌1小時後，將純水800g滴入反應液中，隨後，使用庚烷800g進行萃取。將有機層的溶劑餾除，再進行蒸餾純化處理，而製得單體(a01)71.2g(產率55.4%)。

【0319】

【化 6 8】



【 0320】 所得之單體 (a01)進行 NMR測定，依以下結果而鑑別其結構內容。

¹H-NMR(DMSO-d₆,400MHz)：δ (ppm)=7.48(d,噻吩, 1H), 7.12(d, 噻吩, 1H), 6.99(t, 噻吩, 1H), 6.05(s, C=CH, 1H), 5.70(m, C=CH, 1H), 4.22-4.26(d, CH₂O, 1H), 4.03-4.07(d, CH₂O, 1H), 3.85-3.95(m, CH₂O, 2H), 2.65-2.75(m, CH, 1H), 2.45-2.55(m, CH, 1H), 1.85(s, CH₃, 3H)

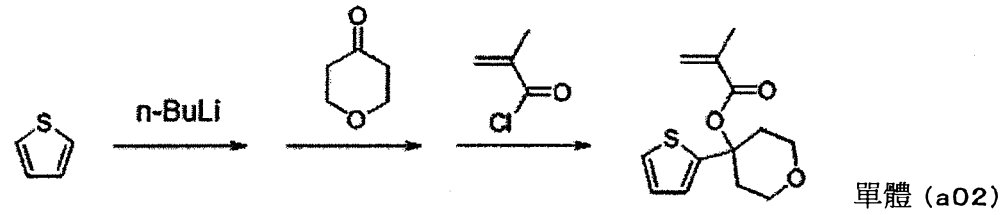
【 0321】

<單體 (a02)之製造例>

除將四氫呋喃-3-酮51.6g，變更為四氫-4H-吡喃-4-酮60.0g以外，其他皆依與單體 (a01)之製造例為相同之方法，製得單體 (a02)56.5g(產率41.1%)。

【 0322】

【化 6 9】



【 0323】 所得之單體 (a02)進行 NMR測定，依以下結果而鑑別其結構內容。

¹H-NMR(DMSO-d₆, 400MHz) : δ (ppm)=7.49(d, 噻吩, 1H), 7.13(d, 噻吩, 1H), 6.99(t, 噻吩, 1H), 6.03-6.04(s, C=CH, 1H), 5.72-5.73(m, C=CH, 1H), 3.68-3.72(m, CH₂O, 4H), 1.88-1.92(m, CH₂, 2H), 1.84-1.86(s, CH₃, 3H), 1.48-1.51(m, CH₂, 2H)

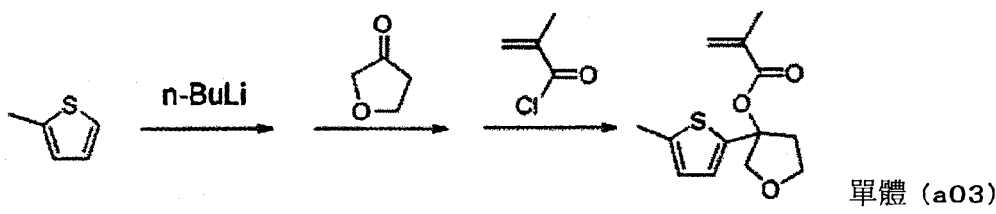
【 0324】

<單體 (a03)之製造例>

除將噻吩 59.6g, 變更為 2-甲基噻吩 69.5g 以外, 其他皆依與單體 (a01)之製造例為相同之方法, 製得單體 (a03)83.9g(產率 61.0%)。

【 0325】

【化 7 0】



【 0326】 所得之單體 (a03)進行 NMR測定, 依以下結果而鑑別其結構內容。

¹H-NMR(DMSO-d₆, 400MHz) : δ (ppm)=6.91(d, 噻吩, 1H), 6.78(d, 噻吩, 1H), 6.05(s, C=CH, 1H), 5.70(m, C=CH, 1H), 4.20-4.24(d, CH₂O, 1H), 4.05-4.08(d, CH₂O, 1H), 3.85-3.95(m, CH₂O, 2H), 2.65-2.75(m, CH, 1H), 2.45-2.55(m, CH, 1H), 2.25(s, CH₃-Thiophene, 3H), 1.85(s, CH₃, 3H)

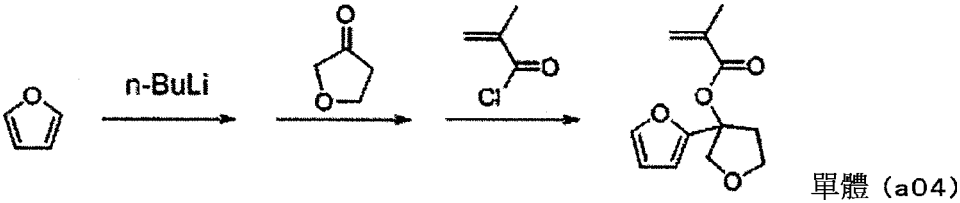
【 0327】

<單體(a04)之製造例>

除將噻吩 59.6g，變更為呋喃 48.2g 以外，其他皆依與單體(a01)之製造例為相同之方法，製得單體(a04)42.1g(產率 34.8%)。

【0328】

【化 7 1】



【0329】所得之單體(a04)進行 NMR 測定，依以下結果而鑑別其結構內容。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400MHz) : δ (ppm)=7.591(d, 呋喃, 1H), 6.43(d, 呋喃, 1H), 6.36(t, 呋喃, 1H), 6.05(s, C=CH, 1H), 5.70(m, C=CH, 1H), 4.35-4.38(d, CH_2O , 1H), 4.15-4.18(d, CH_2O , 1H), 3.85-3.95(m, CH_2O , 2H), 2.65-2.75(m, CH, 1H), 2.45-2.55(m, CH, 1H), 1.85(s, CH_3 , 3H)

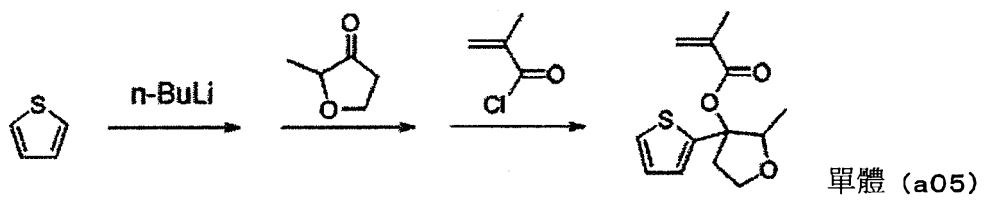
【0330】

<單體(a05)之製造例>

除將四氫呋喃-3-酮 51.6g，變更為 2-甲基四氫呋喃-3-酮 60.0g 以外，其他皆依與單體(a01)之製造例為相同之方法，製得單體(a05)30.9g(產率 22.5%)。

【0331】

【化 7 2】



【 0332 】 所得之單體 (a05)進行 NMR測定，依以下結果而鑑別其結構內容。

¹H-NMR(DMSO-d₆, 400MHz)：δ (ppm)=7.49(d, 噻吩, 1H), 7.13(d, 噻吩, 1H), 6.99(t, 噻吩, 1H), 6.03-6.04(s, C=CH, 1H), 5.72-5.73(m, C=CH, 1H), 4.80-4.84(m, CH, 1H), 3.76-3.88(m, CH₂O, 2H), 2.40-2.68(m, CH₂, 2H), 1.84-1.86(s, CH₃, 3H), 1.48-1.51(m, CH₂, 2H)

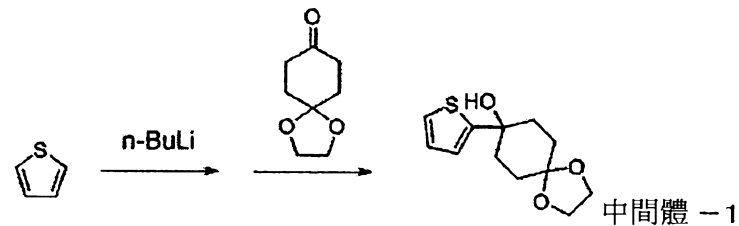
【 0333 】

<單體 (a06)之製造例>

將噻吩 30.0g 溶解於 THF(四氫呋喃)100g 中，於冰冷下，將 n-丁基鋰(n-己烷溶液、1.6mol/L)189mL 滴入該溶液中，進行 1 小時攪拌。隨後，滴入溶解有 1,4-環己烷二酮單乙烯縮酮 47.1g 的 THF100g 之溶液，於冰冷下再攪拌 1 小時。將純水 400g 滴入反應液中，隨後，使用庚烷 650g 進行萃取。將有機層的溶劑餾除後，得中間體 -1(52.1g、產率 79.1%)。

【 0334 】

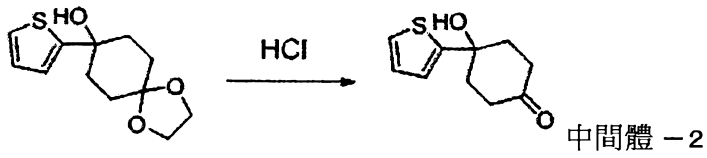
【化 7 3】



【 0335 】 將中間體 -1 40.0g 溶解於丙酮 200g 中，將 1M 鹽酸 175g 滴入該溶液中，室溫下攪拌 5 小時。隨後，將飽合 NaHCO_3 水溶液 300g 滴入反應液中。隨後，使用庚烷 300g 進行萃取。將有機層的溶劑餾除後，製得中間體 -2 28.9g (產率 88.4%)。

【 0336 】

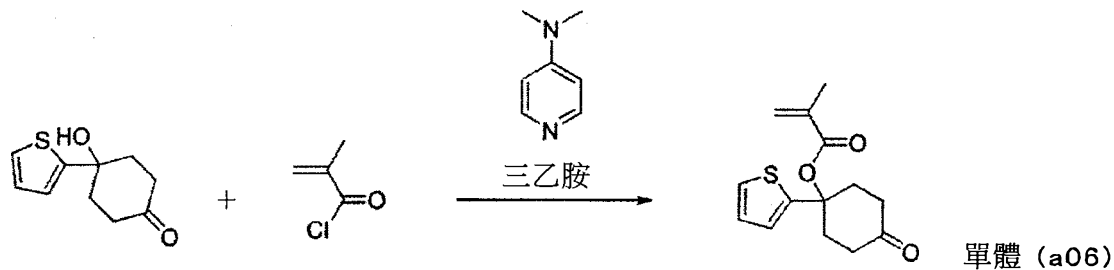
【化 7 4】



【 0337 】 將中間體 -2 25.0g，與三乙胺 19.3g，與 N,N -二甲基 -4-胺基吡啶 1.56g，溶解於二氯甲烷 250g 中，於冰冷下，將溶解有甲基丙烯酸氯化物 16.0g 的二氯甲烷 32.0g 之溶液滴入該溶液中。其次，於室溫下攪拌 2 小時後，將純水 300g 滴入反應液中，隨後，使用庚烷 300g 進行萃取。將有機層的溶劑餾除，再進行蒸餾純化處理，而製得單體 (a06) 24.6g (產率 73.2%)。

【 0338 】

【化 7 5】



【 0339】所得之單體 (a06)進行 NMR測定，依以下結果而鑑別其結構內容。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400MHz) : δ (ppm)=7.48(d, 噻吩, 1H), 7.15(d, 噻吩, 1H), 7.01(t, 噻吩, 1H), 6.05(s, C=CH, 1H), 5.70(m, C=CH, 1H), 2.86-2.97(m, CH_2 , 2H), 2.14-2.37(m, CH_2 , CH_2O , 6H), 1.85(s, CH_3 , 3H)

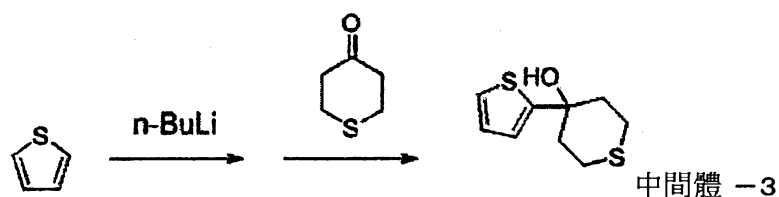
【 0340】

<單體 (a07)之製造例>

將噻吩 40.0g 溶解於 THF(四氫呋喃)150g 中，於冰冷下，將 n-丁基鋰(n-己烷溶液、1.6mol/L)251mL 滴入該溶液中，進行 1 小時攪拌。隨後，將溶解有四氫噻喃-4-酮 46.7g 的 THF120g 之溶液滴入該溶液中，於冰冷下再攪拌 1 小時。將純水 600g 滴入反應液中，隨後，使用庚烷 730g 進行萃取。將有機層的溶劑餾除後，製得中間體 -3 48.6g(產率 66.4%)。

【 0341】

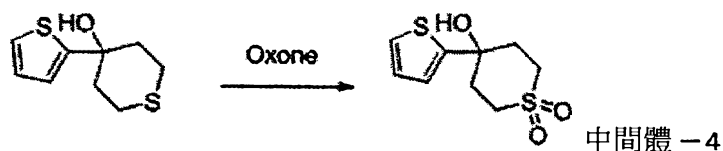
【化 7 6】



【 0342 】 將中間體 -3 40.0g 溶解於丙酮 400g 中，再將含有 Oxone(過一硫酸氫鉀)64.4g 的水溶液 322g 滴入該溶液中，於室溫下進行 20 小時攪拌。隨後，將 t-丁甲醚 460g 加入反應液中，萃取目的物。將有機層的溶劑餾除後，製得中間體 -4 43.6g(產率 94.0%)。

【 0343 】

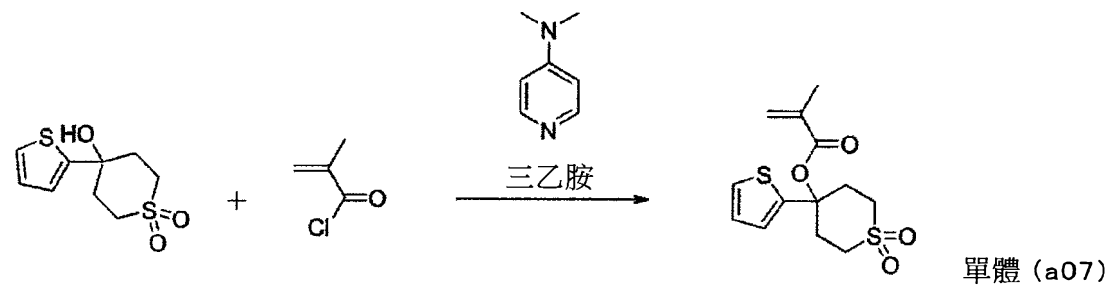
【化 7 7】



【 0344 】 將中間體 -4 30.0g，與三乙胺 19.6g，與 N,N-二甲基-4-胺基吡啶 1.58g，溶解於二氯甲烷 300g 中，於冰冷下，將溶解有甲基丙烯酸氯化物 16.2g 的二氯甲烷 32.4g 之溶液滴入該溶液中。其次，於室溫下攪拌 2 小時後，將純水 400g 滴入反應液中，隨後，使用庚烷 400g 進行萃取。將有機層的溶劑餾除，再進行蒸餾純化處理，而製得單體(a07)24.7g(產率 63.8%)。

【 0345 】

【化 7 8】



【 0346】 所得之單體 (a07)進行 NMR測定，依以下結果而鑑別其結構內容。

¹H-NMR(DMSO-d₆, 400MHz)：δ(ppm)=7.48(d, 噻吩, 1H), 7.13(d, 噻吩, 1H), 7.00(t, 噻吩, 1H), 6.05(s, C=CH, 1H), 5.70(m, C=CH, 1H), 3.08-3.27(m, CH₂SO₂, 2H), 2.82-2.95(m, CH₂SO₂, 2H), 1.90-2.50(m, CH₂, 4H), 1.84-1.86(s, CH₃, 3H)

【 0347】

<共聚物 (A1-1-1)之製造例>

將單體 (a21)10.0g，與單體 (a02)14.8g，與單體 (a31)6.9g，作為聚合起始劑之偶氮雙(異丁酸)二甲酯(V-601)2.52g，溶解於 MEK(甲乙酮)48.0g，而製得滴入溶液。

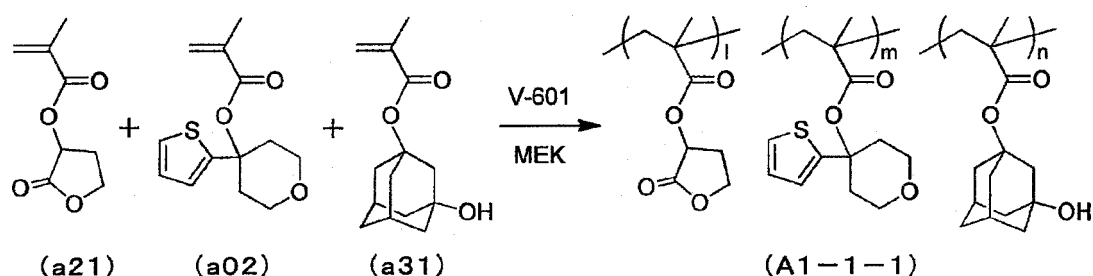
於繫有溫度計、迴流管及氮導入管的三口燒瓶中，加入 16.8g之 MEK，於氮氛圍下加熱至 85℃，再將前述滴入溶液以 4小時滴入其中。滴入結束後，於同溫度下，使反應液進行 1小時攪拌。隨後，將反應液冷卻至室溫。

其次，使所得的聚合液沈澱於甲醇 400g中，進行洗

淨。將所得白色固形物過濾，經一晚減壓乾燥結果，製得目的物之高分子化合物(A1-1-1)14.8g。

【0348】

【化79】



【0349】所製得之高分子化合物(A1-1-1)，依GPC測定所求得的標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)為6900，分子量分散度(Mw / Mn)為1.68。又，碳13核磁共振圖譜(150MHz_13C-NMR)所求得的共聚組成比(結構式中，各結構單位的比例(莫耳比))為1 / m / n=40 / 40 / 20。

【0350】

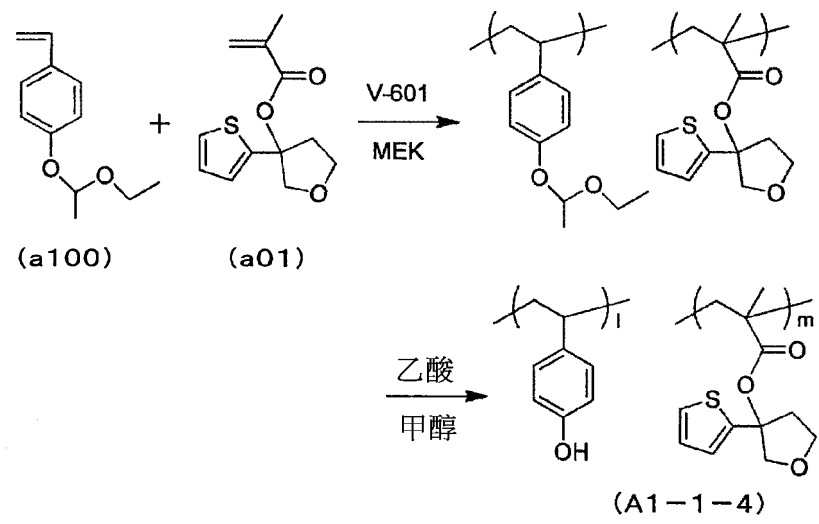
<共聚物(A1-1-4)之製造例>

將單體(a100)10.0g，與單體(a01)22.0g，與作為聚合起始劑之偶氮雙(異丁酸)二甲酯(V-601)5.80g，溶解於MEK(甲乙酮)64.9g中，而製得滴入溶液。於繫有溫度計、迴流管及氮導入管的三口燒瓶中，加入17.3g之MEK，於氮氛圍下加熱至85℃，將前述滴入溶液以4小時滴入其中。滴入結束後，於同溫度下，使反應液進行1小時攪拌。隨後，將反應液冷卻至室溫。其次，將乙酸18.4g，

與甲醇 262g 加入所得之聚合液中，於 30℃ 下，進行 8 小時之去保護反應。反應結束後，使所得之反應液沈澱於庚烷 3900g 中，進行洗淨。將所得白色固形物過濾，經一晚減壓乾燥結果，製得目的物之高分子化合物 (A1-1-4) 14.5g。

【 0351】

【化 80】



【 0352】所製得之高分子化合物 (A1-1-4)，依 GPC 測定所求得之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量 (Mw) 為 6600，分子量分散度 (Mw / Mn) 為 1.59。又，碳 13 核磁共振圖譜 (150MHz_13C-NMR) 所求得之共聚組成比 (結構式中，各結構單位的比例 (莫耳比)) 為 1 / m = 40 / 60。

【 0353】

<其他共聚物之製造例>

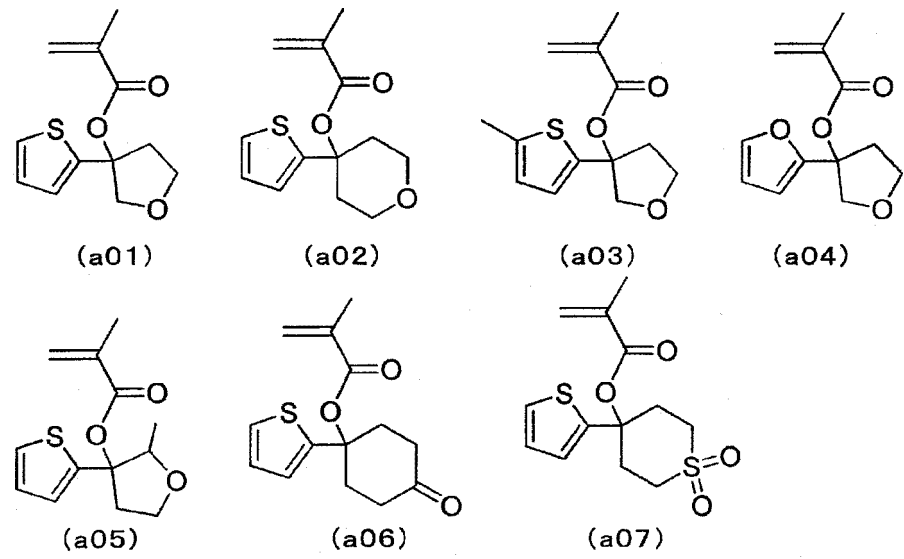
有關共聚物 (A1-1-2)、共聚物 (A1-1-9)、共聚物 (A2-1) ~ 共聚物 (A2-4)、共聚物 (A2-8) 中，除將衍生構成各共聚物的結構單位之下述單體，依特定莫耳比使用以外，其他

皆依與上述<共聚物(A1-1-1)之製造例>為相同之方法進行合成。

【0354】有關共聚物(A1-1-3)、共聚物(A1-1-5)～共聚物(A1-1-8)、共聚物(A2-5)～共聚物(A2-7)中，除將衍生構成各共聚物的結構單位之下述單體，依特定莫耳比使用以外，其他皆依與上述<共聚物(A1-1-4)之製造例>為相同之方法進行合成。

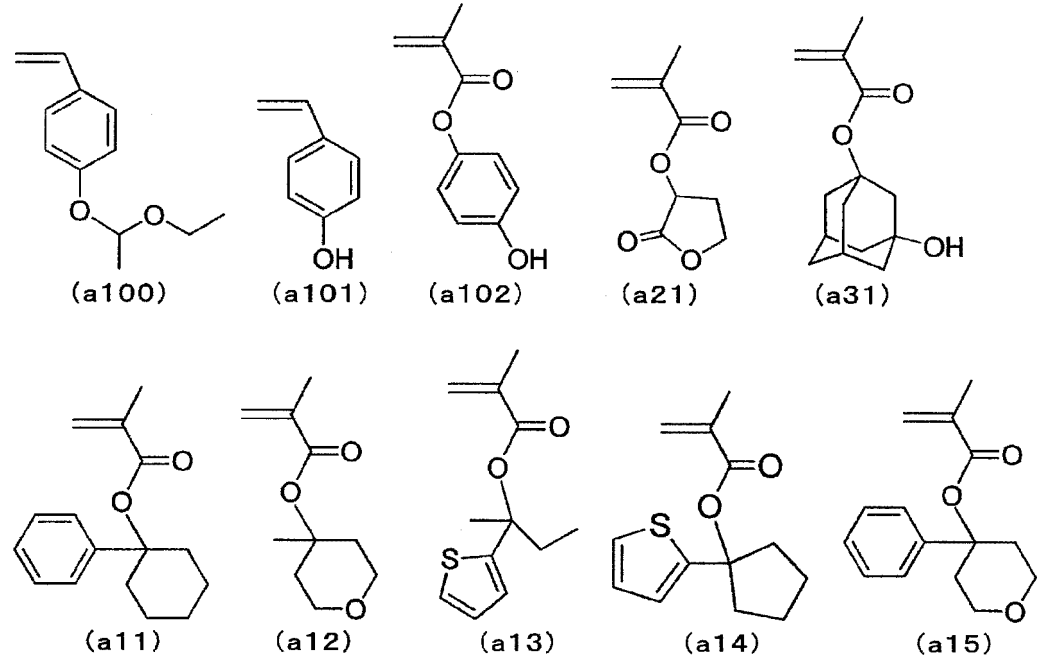
【0355】

【化81】



【0356】

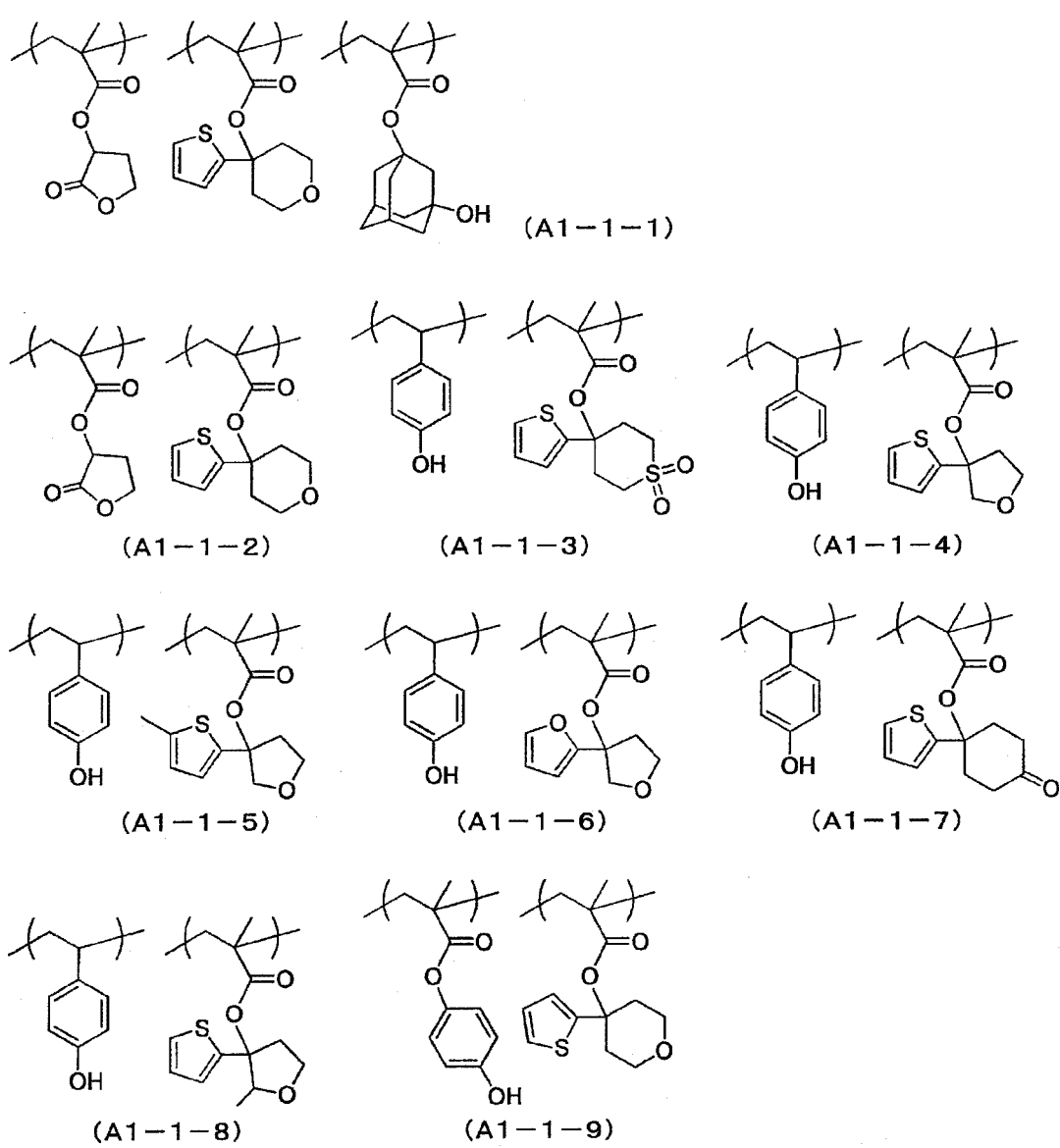
【化 8 2】



【 0357】 以下為依上述之製造例所製得的共聚物(A1-1-1)～共聚物(A1-1-9)、共聚物(A2-1)～共聚物(A2-8)。

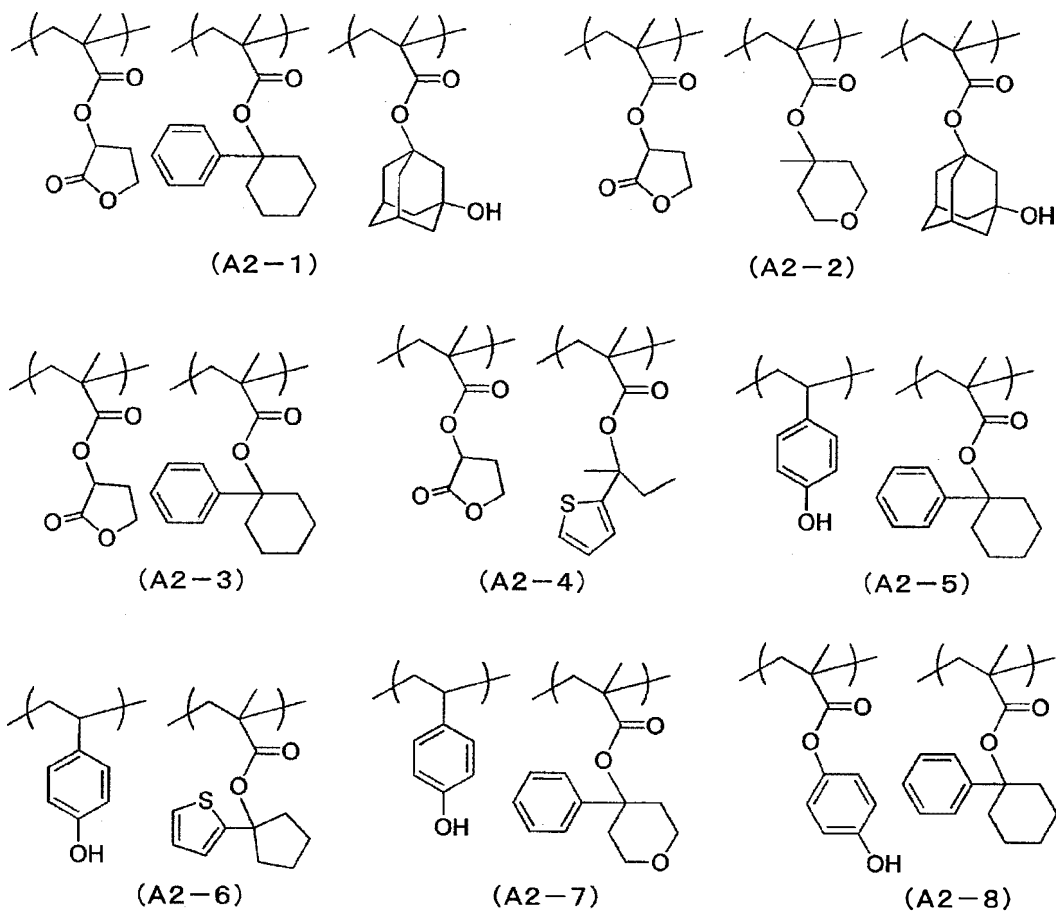
【 0358】

【化 8 3】



【 0359】

【化 8 4】



【 0360】所製得之各共聚物，其依¹³C-NMR所求得的該共聚物的共聚組成比(各單體所衍生之結構單位之比例(莫耳比))、依GPC測定所求得的標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)及分子量分散度(Mw / Mn)併記於表 1 中。

【 0361】

【表 1】

共聚物	各單體衍生之結構單位之比例 (莫耳比)	重量平均分子量 (Mw)	分子量分散度 (Mw/Mn)
(A1-1-1)	(a21)/(a02)/(a31)=40/40/20	6900	1.68
(A1-1-2)	(a21)/(a02)=40/60	6100	1.65
(A1-1-3)	(a101)/(a07)=40/60	7500	1.61
(A1-1-4)	(a101)/(a01)=40/60	6600	1.59
(A1-1-5)	(a101)/(a03)=40/60	7700	1.62
(A1-1-6)	(a101)/(a04)=40/60	7300	1.55
(A1-1-7)	(a101)/(a06)=40/60	7700	1.55
(A1-1-8)	(a101)/(a05)=40/60	8000	1.54
(A1-1-9)	(a102)/(a02)=30/70	6600	1.60
(A2-1)	(a21)/(a11)/(a31)=40/40/20	7800	1.80
(A2-2)	(a21)/(a12)/(a31)=40/40/20	7000	1.66
(A2-3)	(a21)/(a11)=40/60	6700	1.70
(A2-4)	(a21)/(a13)=40/60	6000	1.65
(A2-5)	(a101)/(a11)=40/60	6200	1.55
(A2-6)	(a101)/(a14)=40/60	6600	1.53
(A2-7)	(a101)/(a15)=40/60	7300	1.63
(A2-8)	(a102)/(a11)=30/70	6900	1.62

【 0362】

<阻劑組成物之製造>

(實施例 1～9、比較例 1～8)

將表 2 所示各成份混合、溶解，分別製得各例之阻劑組成物(固形成份濃度 3.0 質量%)。

【 0363】

【表 2】

	(A)成份	(B)成份	(D)成份	(S)成份	
實施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
比較例 1	(A)-2 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
比較例 2	(A)-3 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
實施例 2	(A)-4 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
比較例 3	(A)-5 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
比較例 4	(A)-6 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
實施例 3	(A)-7 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
實施例 4	(A)-8 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
實施例 5	(A)-9 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
實施例 6	(A)-10 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
實施例 7	(A)-11 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
實施例 8	(A)-12 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
比較例 5	(A)-13 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
比較例 6	(A)-14 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
比較例 7	(A)-15 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
實施例 9	(A)-16 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]
比較例 8	(A)-17 [100]	(B)-1 [21. 6]	(D)-1 [3. 1]	(S)-1 [4800]	(S)-2 [3200]

【 0364】 表 2 中，各簡稱分別具有以下之意義。[]內的數值為添加量(質量份)。

(A)-1：共聚物(A1-1-1)。

(A)-2：上述之共聚物(A2-1)。

(A)-3：上述之共聚物(A2-2)。

- (A)-4：上述之共聚物(A1-1-2)。
- (A)-5：上述之共聚物(A2-3)。
- (A)-6：上述之共聚物(A2-4)。
- (A)-7～(A)-12：上述之共聚物(A1-1-3)～共聚物(A1-1-8)。
- (A)-13～(A)-15：上述之共聚物(A2-5)～共聚物(A2-7)。
- (A)-16：上述之共聚物(A1-1-9)。
- (A)-17：上述之共聚物(A2-8)。

【 0365】

(B)-1：下述化學式(B)-1所表示之化合物所形成的酸產生劑。

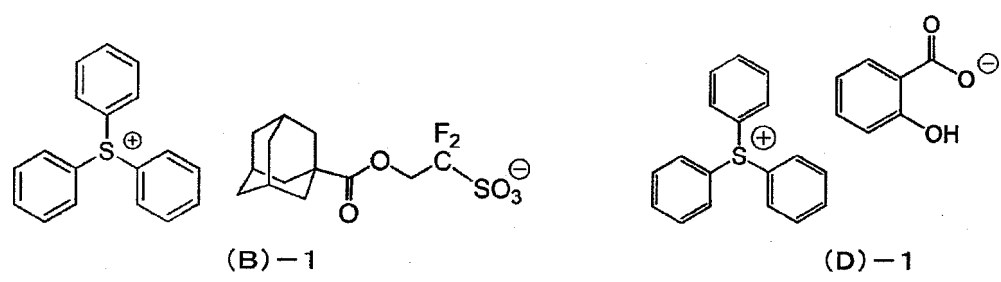
(D)-1：下述化學式(D)-1所表示之化合物所形成的酸擴散控制劑。

(S)-1：丙二醇單甲醚乙酸酯。

(S)-2：丙二醇單甲醚。

【 0366】

【化 8 5】



【 0367】

<阻劑圖型之形成>

將各例之阻劑組成物，分別使用旋轉塗佈器塗佈於施有六甲基二矽氮烷(HMDS)處理的8英吋矽基板上，於加熱板上，於溫度110℃下進行60秒鐘的曝前燒焙(PAB)處理，經乾燥結果，形成膜厚30nm之阻劑膜。

其次，使用電子線描畫裝置JEOL JBX-9300FS(日本電子股份有限公司製)，以加速電壓100kV、標靶尺寸為線路寬50nm的1：1線路與空間圖型(L／S圖型)之條件，對前述阻劑膜進行描畫(曝光)後，於110℃下，進行60秒鐘之曝後燒焙(PEB)處理。

其次，於23℃下，使用2.38質量％氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液「NMD-3」(商品名、東京應化工業股份有限公司製)，進行60秒鐘的鹼顯影。隨後，使用純水實施15秒鐘的水洗滌。

其結果，形成線路寬50nm之1：1的L／S圖型。

【0368】

[最佳曝光量(Eop)之評估]

使用上述之阻劑圖型形成方法，求取形成標靶尺寸的L／S圖型時的最佳曝光量Eop($\mu\text{C} / \text{cm}^2$)。將其以「Eop($\mu\text{C} / \text{cm}^2$)」標記如表3所示。

【0369】

[LWR(線寬粗糙度)之評估]

對依上述使用阻劑圖型形成方法所形成的L／S圖型，求取表示LWR尺寸的 3σ 。將其以「LWR(nm)」標記如表3

所示。

「 3σ 」為，使用掃描型電子顯微鏡(加速電壓800V、商品名：S-9380、日立高科技公司製)，於線路的長度方向測定400處的線位置(Line position)，由其測定結果所求得之標準偏差(σ)之3倍值(3σ)(單位：nm)之意。

該 3σ 之值越小時，表示線路側壁的粗糙度越小，而可製得更均勻寬度的L/S圖型之意。

【0370】

[解析性之評估]

上述Eop中的限界解析度，具體而言，例如由最佳曝光量Eop逐漸少量增大曝光量而形成L/S圖型之際，使用掃描型電子顯微鏡S-9380(日立高科技公司製)求取未倒塌而可解析的圖型之最小尺寸者。將其以「限界解析(nm)」標記如表3所示。

【0371】

[尺寸放置時間之評估]

使用將各例阻劑組成物於室溫下保存1個月後者，依上述之阻劑圖型形成方法，分別形成標靶尺寸為線路寬50nm的1:1之L/S圖型。隨後，由預先測定的該保存前的組成物所形成的L/S圖型之圖型尺寸求取變動量，並依下述評估基準評估尺寸的放置時間變化量。將其以「尺寸放置時間」標記如表3所示。

(評估基準)

A：尺寸變動量為1nm以下。

B：尺寸變動量為超過1nm。

【0372】

【表3】

	PAB (°C)	PEB (°C)	Eop ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR (nm)	臨界解析 (nm)	尺寸微量 時間
實施例1	110	110	101	6.1	28	A
比較例1	110	110	127	6.7	40	A
比較例2	110	110	154	7.5	50	A
實施例2	110	110	79	5.8	26	A
比較例3	110	110	122	6.6	40	A
比較例4	110	110	49	8.3	50	B
實施例3	110	110	60	5.5	26	A
實施例4	110	110	54	5.0	24	A
實施例5	110	110	61	5.0	26	A
實施例6	110	110	55	5.4	24	A
實施例7	110	110	67	5.5	26	A
實施例8	110	110	53	5.3	26	A
比較例5	110	110	88	6.4	32	A
比較例6	110	110	37	8.8	50	B
比較例7	110	110	109	7.0	36	A
實施例9	110	110	52	5.8	26	A
比較例8	110	110	81	7.4	36	A

【0373】由表3所示結果中，由實施例1與比較例1～2之對比、實施例2與比較例3～4之對比、實施例3～8與比較例5～6之對比、實施例9與比較例7～8之對比得知，確認適用於本發明的實施例之阻劑組成物，與比較例之阻劑組成物相比較時，除於阻劑圖型之形成中可達成高感度化

的同時，亦可形成具有良好微影蝕刻特性(解析性、降低粗糙度)的阻劑圖型。

【0374】以上，為說明本發明的較佳實施例，但本發明並不受該些實施例所限定。於未超出本發明主旨之範圍，皆可進行構成內容之附加、省略、取代，及其他變更。本發明並不受前述說明所限定，僅受所附申請專利範圍之限定。



201925252

【發明摘要】

【中文發明名稱】

阻劑組成物、阻劑圖型形成方法、高分子化合物及化合物

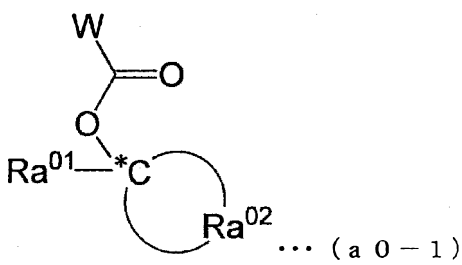
【英文發明名稱】

RESIST COMPOSITION, METHOD OF FORMING RESIST
PATTERN, POLYMERIC COMPOUND, AND COMPOUND

【中文】

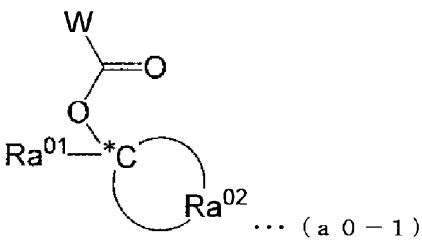
本發明為有關阻劑組成物之發明，其為使用含有具有式(a0-1)所表示之化合物所衍生之結構單位的樹脂成份之阻劑組成物。式中，W為含聚合性基之基； Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子之芳香族雜環式基，或烷基； Ra^{01} 為該芳香族雜環式基時， Ra^{02} 為與 Ra^{01} 所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成脂肪族環式基之基，又，前述脂肪族環式基為包含電子吸引性基。

Ra^{01} 為烷基時， Ra^{02} 為，可與脂肪族環式基與含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基形成縮合環之基， Ra^{01} 與所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成前述脂肪族環式基，又，前述脂肪族環式基為包含電子吸引性基。



【 英文 】

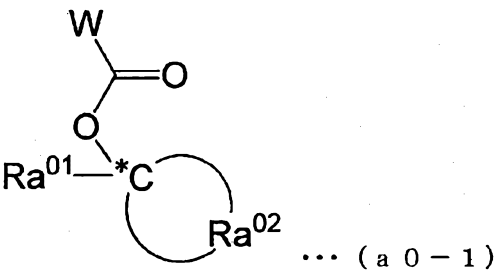
A resist composition including a resin component having a structural unit derived from a compound represented by formula(a0-1), wherein W represents a polymerizable group-containing group; Ra⁰¹ represents an alkyl group or an aromatic heterocyclic group containing an oxygen atom or a sulfur atom; in the case where Ra⁰¹ is an aromatic heterocyclic group containing an oxygen atom or a sulfur atom, Ra⁰² is a group which forms an aliphatic cyclic group together with the tertiary carbon atom (*C) to which Ra⁰¹ is bonded, provided that the aliphatic cyclic group contains an electron-withdrawing group as a substituent; and in the case where Ra⁰¹ is an alkyl group, Ra⁰² is a group in which an aliphatic cyclic group forms a condensed ring together with an aromatic heterocyclic group containing an oxygen atom or a sulfur atom, provided that the aliphatic cyclic group is formed together with the tertiary carbon atom (*C) to which Ra⁰¹ is bonded, and the aliphatic cyclic group contains an electron-withdrawing group as a substituent.



【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 化 1

【化 1】



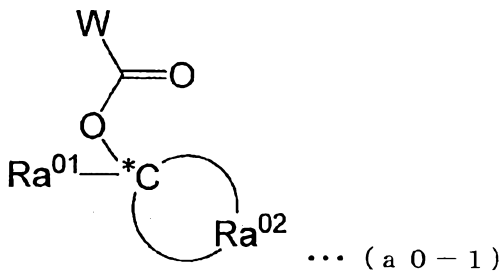
【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種阻劑組成物，其為經由曝光而產生酸，且，經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的阻劑組成物，其特徵為，

含有經由酸之作用而對顯影液的溶解性產生變化的樹脂成份(A1)，

前述樹脂成份(A1)為，具有由下述通式(a0-1)所表示之化合物所衍生之結構單位(a0)；



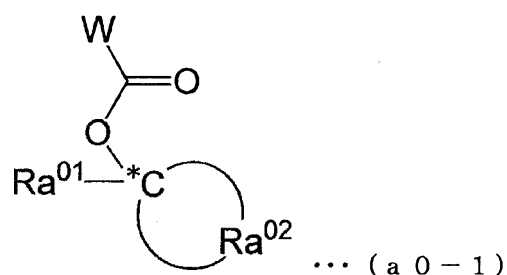
[式中，W為含聚合性基之基；Ra⁰¹為含有氧原子或硫原子之芳香族雜環式基，或烷基；Ra⁰¹為含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基時，Ra⁰²為與Ra⁰¹所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成脂肪族環式基之基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基；Ra⁰¹為烷基時，Ra⁰²為可與脂肪族環式基與含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基形成縮合環之基，Ra⁰¹與所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成前述脂肪族環式基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基]。

【第2項】

一種阻劑圖型形成方法，其特徵為具有：於支撐體上，使用請求項1之阻劑組成物形成阻劑膜之步驟、使前述阻劑膜曝光之步驟，及使前述曝光後的阻劑膜顯影而形成阻劑圖型之步驟。

【第3項】

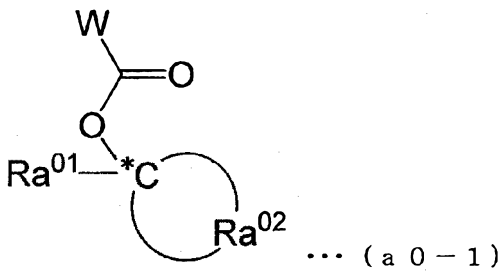
一種高分子化合物，其特徵為，具有由下述通式(a0-1)所表示之化合物所衍生之結構單位(a0)；



[式中，W為含聚合性基之基； Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子之芳香族雜環式基，或烷基； Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基時， Ra^{02} 為與 Ra^{01} 所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成脂肪族環式基之基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基； Ra^{01} 為烷基時， Ra^{02} 為可與脂肪族環式基與含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基形成縮合環之基， Ra^{01} 與所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成前述脂肪族環式基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基]。

【第4項】

一種下述通式(a0-1)所表示之化合物；



[式中，W為含聚合性基之基； Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子之芳香族雜環式基，或烷基； Ra^{01} 為含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基時， Ra^{02} 為與 Ra^{01} 所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成脂肪族環式基之基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基； Ra^{01} 為烷基時， Ra^{02} 為可與脂肪族環式基與含有氧原子或硫原子的芳香族雜環式基形成縮合環之基， Ra^{01} 與所鍵結的三級碳原子(*C)共同形成前述脂肪族環式基，又，前述脂肪族環式基為包含作為電子吸引性基之取代基]。